



Международная научная конференция
студентов, аспирантов и молодых учёных

ЛОМОНОСОВ – 2021

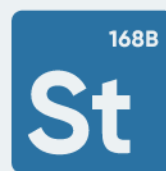
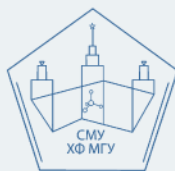
Секция «Химия»

12–23 апреля 2021

Материалы конференции



lomonosov2021.chem.msu.ru



УДК 54
ББК 24я43
М34

Отв. ред.: Дзубан А.В., Коваленко Н.А.

М34 **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия».** – М.: Издательство «Перо», 2021. – 80 МБ. [Электронное издание]. – Систем. требования: процессор x86 с тактовой частотой 500 МГц и выше; 512 Мб ОЗУ; Windows XP/7/8; видеокарта SVGA 1280x1024 High Color (32 bit). – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-00189-092-8

ISBN 978-5-00189-092-8

УДК 54
ББК 24я43

© Авторы статей, 2021



О КОНФЕРЕНЦИИ

В 2021 году традиционная **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»** проходила с 12 по 23 апреля в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова в рамках Международного молодёжного научного форума «Ломоносов». Председателем центрального оргкомитета является ректор МГУ академик Виктор Антонович Садовничий.

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

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

Официальные языки конференции: русский и английский.

В 2021 году работа конференции проходила по 41 секции, отражающей все основные направления современной фундаментальной и прикладной науки.

Секция «Химия» традиционно включала в себя следующие подсекции:

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

Было подано 1532 заявки, принято 1372, из них 582 устных доклада и 790 стендовых. 1199 авторов приняли участие.

Секция «Химия» в 2021 году работала дистанционно (с помощью платформы Zoom) с частично очным участием (только устных докладов и на отдельных подсекциях). **Стендовые сессии** проходили в формате заочного обсуждения постеров на сайте секции. В некоторых подсекциях были организованы дополнительные видеоконференции в Zoom с устным обсуждением стендовых докладов.

Вся информация о содержании секции «Химия» и итогах её работы доступна на сайте <https://lomonosov2021.chem.msu.ru>.





ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: Калмыков Степан Николаевич, *чл.-корр. РАН, проф., декан химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

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

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

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

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

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

Цирлина Галина Александровна, *д.х.н., проф.*

Ларин Александр Владимирович, *д.х.н., в.н.с.*

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

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

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

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

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

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

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

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

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель: Калмыков Степан Николаевич, *чл.-корр. РАН, проф., декан химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

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

Якубович Екатерина Вячеславовна, *к.х.н., начальник научного отдела химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

Ученый секретариат:

Коваленко Никита Андреевич, *к.х.н., доц., председатель совета молодых учёных химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

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

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

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

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

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

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

Жуковская Евгения Сергеевна, *к.х.н.*

Клещина Надежда Николаевна, *к.х.н.*

Шнитко Алексей Валерьевич, *к.х.н.*

Смирнов Сергей Александрович, *н.с.*

Никифоров Александр Игоревич, *м.н.с.*

Владимирова Надежда Владимировна

Строганова Екатерина Андреевна





ПАРТНЁРЫ



Международный молодёжный научный форум
«Ломоносов–2021»

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова



Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

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



Студенческий совет химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Научно-популярный журнал «Химия и жизнь»



ХИМИЯ И ЖИЗНЬ
научно-популярный журнал
издается с 1965 года





СОДЕРЖАНИЕ

ПОДСЕКЦИЯ	стр.
Аналитическая химия	6
Высокомолекулярные соединения	117
Дисперсные системы и поверхностные явления	234
История химии	280
Катализ	286
Неорганическая химия I (студенты)	361
Неорганическая химия II (аспиранты и молодые учёные)	444
Органическая химия	485
Радиохимия и радиоэкология	776
Физическая химия I: молекулярное моделирование, спектроскопия, лазерная химия	842
Физическая химия II: химическая термодинамика и химическая кинетика	914
Физическая химия III: процессы с участием ионов и радикалов в конденсированных средах и на межфазных границах (электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия)	968
Химическая технология и новые материалы	1008
Химия живых систем, нанобиоматериалы и нанобиотехнологии	1138





ПОДСЕКЦИЯ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Жюри:

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

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

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

Байгильдиев Тимур Муратович, *к.х.н., доц.*

Михеев Иван Владимирович, *к.х.н., н.с.*

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

Родин Игорь Александрович, *д.х.н.*

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

Статкус Михаил Александрович, *к.х.н., с.н.с.*

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





Автоматизированный проточно-инжекционный анализ с биорецептором на основе *Saccharomyces cerevisiae* для оценки БПК₅

Александровская А.Ю., Мельников П. В.

Аспирант 4 г.о.

МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

Москва, Россия

E-mail: anastasia.alexandrovskaya@gmail.com

Ранее нашей научной группой был разработан нанокompозитный материал оптического сенсора молекулярного кислорода, использующего тушение фосфоресценции индикаторного красителя в качестве индикаторной реакции [1]. В настоящей работе данный материал был использован в качестве подложки биорецепторного чувствительного элемента, что стало возможным благодаря разработке метода управления смачиваемостью поверхности за счёт внедрения в структуру модифицированных нанодiamondов [2].

Для автоматизации процесса анализа использовали проточно-инжекционную установку (ПИУ), состоящую из ВЭЖХ насоса, инжекторной части (с петлей ввода регулируемого объема) и микрофлюидной ячейки с биорецептором. Интенсивность метаболических процессов фиксировали по измерению концентрации кислорода в ячейке. Ранее провели оптимизацию параметров функционирования системы, в результате чего был определен оптимальный режим измерения.

В данной работе ПИУ и модельный биорецептор на основе *Saccharomyces cerevisiae* испытали на серии из 10 реальных образцов, отобранных из нескольких

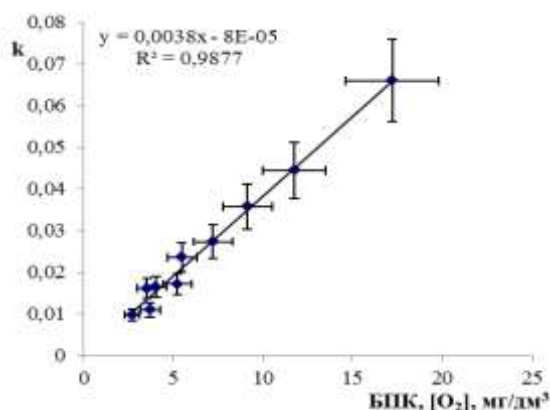


Рис. 1 Корреляция аналитического сигнала модельного биорецептора ПИУ и значений БПК₅ для серии реальных образцов

аквариумов рыбных хозяйств, и сточной воде. Основной задачей было выявление корреляции регистрируемого аналитического сигнала и параметра БПК₅ (рис. 1), характеризующего загрязненность пробы органическими веществами и определяемого по аттестованной методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97 [3].

Наблюдаемая линейная зависимость значений и высокая степень корреляции говорят о том, что разработанная ПИУ может служить инструментом для экспрессной оценки параметра БПК₅, а созданный сенсорный материал применяться в качестве надёжной подложки для биорецепторов. При этом стоит отметить колоссальную экономию времени измерения (несколько минут вместо 5 суток).

Литература

1. П.В. Мельников, А.О. Наумова, А.Ю. Александровская, Н.К. Зайцев. Оптимизация условий изготовления композитного оптического кислородного сенсора с применением мезопористого SiO₂ // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 11–12. с. 47–53.
2. А.Ю. Александровская, П.В. Мельников, А.В. Сафонов, Н.А. Абатурова, Б.В. Спицын, А. О. Наумова, Н.К. Зайцев. Влияние модифицирования нанодiamondа на смачиваемость поверхности оптического кислородного датчика и биологическое обрастание при длительных измерениях *in situ* // Российские нанотехнологии. 2019, Т. 14, №7–8, с. 81–90.
3. ПНД Ф 14.1:2.101-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод.





Разработка электрофоретических и газо-хроматографических подходов к определению короткоцепочечных жирных кислот в сыворотке крови

Антипова К.С.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ksenija_97.10@bk.ru

Короткоцепочечные жирные кислоты (КЦЖК) – негазообразные конечные продукты ферментации не перевариваемых в кишечнике углеводов, а также протеиновых аминокислот с разветвленной цепью. Изменение содержания КЦЖК в сыворотке крови может свидетельствовать о наличии воспалительных заболеваний в кишечнике (ВЗК). Связь между рационом, составом микробиома и производством КЦЖК при ВЗК на данный момент охарактеризована недостаточно, что делает актуальной разработку экспрессного метода анализа КЦЖК в биологических жидкостях. Большинство подходов, описанных на данный момент в литературе, требует проведения длительной стадии дериватизации с последующим газохроматографическим анализом. Таким образом, разработка экспрессного и чувствительного метода определения КЦЖК в биологических жидкостях остается актуальной задачей.

Данное исследование посвящено поиску новых электрофоретических (КЗЭ) и газохроматографических (ГХ-МС) подходов к определению КЦЖК в сыворотке крови. Разработка электрофоретического метода определения КЦЖК включала: оптимизацию стадии пробоподготовки сыворотки крови; апробацию электрофоретической методики разделения КЦЖК (фоновый электролит включал бензойную кислоту (10 мМ), диэтаноламин (9 мМ), ЦТАБ (0,5 мМ) и ЭДТА (0,1 мМ); подбор оптимального метода on-line концентрирования. Апробированы варианты: стэкинг с усилением поля, электростэкинг, стэкинг с усилением поля с водной пробкой, pH-контролируемый стэкинг. Стэкинг с усилением поля с водной пробкой за счет создания зоны низкой проводимости перед зоной пробы обеспечил возможность сконцентрировать пропионат, бутират, валериановую и изовалериановую кислоты и снизить пределы их обнаружения в ~5-10 раз. Разработанная схема анализа была применена при определении КЦЖК в пробах сывороток мышей с ВЗК. Несмотря на явные достоинства электрофоретического метода анализа (минимальная пробоподготовка, экспрессность, отсутствие токсичных растворителей и дешевизна), метод не позволяет использовать МС-детектирование для подтверждения идентификации аналитов в смеси.

С этой целью нами предложен экспрессный ГХ-МС метод определения этих аналитов, включающий экстракцию КЦЖК в полярный органический растворитель (выявлены возможности хлористого метилена, систем хлористый метилен/метанол, этилацетат и диэтиловый эфир) с последующим ГХ-МС (колонка Restek Stabilwax Crossbonded (PEG), 30 м, 0.3 мм, температурный градиент 100-220°C, 7°C в минуту) анализом экстрактов. Оценены степени экстракции кислот и пределы обнаружения для каждого из экстрагентов.

С использованием разработанных методик планируется проведение целевого профилирования КЦЖК в сыворотках крови больных с воспалительными заболеваниями кишечника.

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





Новые подходы к одновременному определению гидразина и 1,1-диметилгидразина методом ВЭЖХ-УФ с применением катализа для получения производных

Апенкина А.В., Тимченко Ю.В.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: annavs758440@gmail.com

Гидразин и его производные, являясь продуктами многотоннажного производства, используются в различных сферах хозяйственной деятельности человека. Однако ввиду их высокой токсичности установлены низкие нормативы содержания в различных объектах. Так, для гидразина ПДК в питьевой воде составляет 0,01 мг/л, а для несимметричного диметилгидразина (НДМГ) 0,02 мг/л. Для решения задачи их определения, как правило, используют селективные хроматографические методы (ГХ, ВЭЖХ). Поскольку прямое определение гидразинов затруднено, наиболее часто прибегают к их предварительной дериватизации карбонильными соединениями с образованием гидразонов.

До настоящего времени отсутствуют принципы выбора реагентов для дериватизации гидразинов. Выбор соответствующего дериватирующего реагента должен быть обусловлен требуемой чувствительностью последующего определения гидразона с учетом экономической целесообразности и общей продолжительности такого анализа. В связи с этим крайне важным является выбор условия количественного выхода дериватов за минимальное время реакции. Такие исследования позволят более эффективно разрабатывать методики определения гидразинов.

В работе было исследовано влияние условий реакции (рН среды, концентрация реагента, температура и время реакции) на выход продуктов дериватизации гидразина и НДМГ с 7 производными бензальдегида в водных средах. Впервые применен каталитический эффект присутствия простейших аминсоединений («аминный» катализ) и анионных прямых мицелл в реакции образования гидразонов для определения гидразина и его производных в водных матрицах. Были выбраны условия хроматографического разделения и детектирования дериватов методом ВЭЖХ-УФ. Проведено сравнение и изучено влияние природы заместителей в ароматическом кольце реагента на выход дериватов. Апробацию предложенных подходов и оценку метрологических характеристик одновременного определения гидразина и НДМГ в образце природной воды проводили методом ВЭЖХ-УФ.

Полученные результаты расширяют область теоретических знаний по дизайну определяемой формы аналитов с заданными свойствами, демонстрируют перспективы дериватизации в мицеллярных средах и применением «аминного» катализа. Разработанные подходы характеризуется чувствительностью порядка единиц мкг/л и ниже, что позволяет проводить определение на уровне ПДК.



**Возможности дугового атомно-эмиссионного спектрального метода анализа Lu_2O_3** **Архипенко А.А.***Аспирант 1 года обучения**Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия**E-mail: alexandra622@mail.ru*

Ортосиликат лютеция является перспективным материалом, который в последние годы активно применяется для изготовления лазеров, а также в технологиях позитронно-эмиссионного сканирования. Чистота исходных материалов и полупродуктов на всех стадиях синтеза влияет на физические и оптические свойства лазера. Примесному составу исходных веществ (одним из которых является оксид лютеция) уделяется особое внимание. Суммарное содержание примесей в Lu_2O_3 не должно превышать 0,001 % масс. Для определения примесей на таком уровне необходим многоэлементный чувствительный метод.

Дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия (ДАЭС) на протяжении многих лет являлась одним из важнейших методов определения примесей в чистых веществах и материалах. Ее безусловным достоинством является отсутствие необходимости переводить пробы в раствор и высокая чувствительность (до 10^{-6} % масс.). С появлением нового поколения дуговых спектрометров с фотодиодной регистрацией и многоканальным анализатором эмиссионных спектров этот метод значительно расширил свои аналитические возможности. Благодаря этому определение большого числа элементов в широком диапазоне концентраций методом ДАЭА представляется перспективным для таких сложных объектов как РЗМ и их оксиды.

Целью данной работы является исследование и разработка методики дугового атомно-эмиссионного анализа оксида лютеция. Проведен ряд экспериментов по выбору условий для определения редкоземельных и нередкоземельных примесей. В том числе варьировались параметры, влияющие на аналитический сигнал, такие как межэлектродное расстояние, форма и размер графитовых электродов, соотношение оксида лютеция и спектрального буфера (графитовый порошок), тип носителей (соединений, влияющих на испарение аналитов), режимы работы генератора. Для каждого определяемого элемента (Al, As, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, V, Sb, Mo, Si, Te, Sn, Ti, Zn, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Yb, Y) выбраны аналитические линии, свободные от матричного влияния. Оценены границы определяемых содержаний. При учете влияния всех факторов на поступление аналитов в плазму дугового разряда, возможно определение примесей в широком диапазоне концентраций (10^{-6} – 10^{-1} % масс.). Проведен сбор статистического материала для оценки метрологических характеристик методики. Показана эффективность разработанной методики в процессе аналитического сопровождения процесса синтеза ортосиликата лютеция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-13-00180)





Электромодулированная жидкостная хроматография для изучения удерживания ароматических сульфонатов на углеродном сорбенте Nupercarb

Банникова В.М.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vasilisa.bannikova@chemistry.msu.ru

В нашей научной группе ведутся исследования по применению перспективных сорбционных материалов для концентрирования и ВЭЖХ разделения. Один из таких материалов – пористый графитированный углеродный сорбент Nupercarb. Его давно применяют для ВЭЖХ разделения гидрофильных веществ, однако механизм удерживания аналитов на этом сорбенте мало изучен. Для анионов механизм разделения напоминает ионный обмен, хотя по утверждению производителя, анионообменных групп на поверхности сорбента нет. Выяснение механизма и закономерностей удерживания гидрофильных, в том числе отрицательно заряженных, аналитов на углеродном сорбенте представляет большой интерес – как в фундаментальном смысле, так и для решения практических задач.

В литературе описан метод управления удерживанием гидрофильных аналитов на углеродных сорбентах, названный авторами «электромодулированная жидкостная хроматография» (ЭМЖХ, *electromodulated liquid chromatography*) [1]. Сущность этого метода заключается в том, что к углеродному сорбенту, используемому в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ, прикладывают электрический потенциал, который приводит к изменению сорбционных свойств его поверхности. Этот метод применяли в небольшом числе работ, и, как правило, авторов интересовали прежде всего базовые хроматографические характеристики разделения. С нашей точки зрения, изучение закономерностей удерживания широкого круга гидрофильных аналитов в условиях ЭМЖХ, позволит получить данные для установления механизма.

Описанные в литературе конструкции колонок для ЭМЖХ достаточно сложны и не могут быть собраны из коммерчески доступных элементов ВЭЖХ систем [1]. В связи с этим первоначальным этапом исследований, которому и посвящен настоящий доклад, стала разработка упрощенной конструкции колонки для ЭМЖХ.

На основании изучения литературных данных, мы выбрали двухэлектродную конструкцию колонки, с совмещенными вспомогательным электродом и электродом сравнения [2]. В качестве такого комбинированного электрода использовали серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. Для отделения вспомогательного электрода от рабочего (т.е. от сорбента) использовали разделение потоков подвижной фазы с помощью тройника. Использовали короткую стальную колонку (30*2.1 мм), заполненную сорбентом Nupercarb с размером частиц 30 мкм.

Для проверки работоспособности предложенной конструкции в ходе предварительных экспериментов изучали удерживание ряда ароматических сульфонатов (динатриевой соли нафталин-1,5-дисульфоновой кислоты и бензолсульфоната натрия) в подвижной фазе, содержащей 4% ацетонитрила, а также 0,1 М перхлората лития и 0,15 М хлорида лития. Показано, что при приложении потенциала в диапазоне от +50 до +300 мВ, происходит увеличение времен удерживания аналитов в 1,2-2,5 раза, что свидетельствует об изменении сорбционных свойств поверхности пористого графитированного углерода.

Литература

1. Yakes B.J., Keller D.W., Porter M.D. Electrochemically modulated liquid chromatographic separation of triazines and the effect of pH on retention // *Journal of Chromatography A*. 2010, V. 1217, p. 4395-4401.
2. Soto R. J., Hayes M. A., Porter M. D. Electrochemically Modulated Liquid Chromatography in Fused Silica Capillary Columns // *Analytical Chemistry*. 2019, V. 91, p. 13994–14001.





Валидация методики количественного определения аминокислотного состава моноклональных антител

Басханова С.Н.,¹ Бочкарева Н.Л.,² Месожник Н.В.,² Анполонова С.А.²

Студентка, 5 курс специалитета

¹Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России, фармацевтический факультет, Москва, Россия

²Институт трансляционной медицины и биотехнологии, Москва, Россия

E-mail: sabina.baskhanova@mail.ru

Контроль качества фармацевтических препаратов на основе белков и пептидов необходим для обеспечения безопасности и эффективности биоподобных лекарственных препаратов. Одним из важных параметров, характеризующим данные препараты, является аминокислотный состав. Для количественного определения аминокислотного состава проводят кислотный гидролиз с последующим СВЭЖХ анализом и пред- или пост-колоночной дериватизацией. В качестве детектора чаще всего используют флуориметрический или спектрофотометрический детектор в УФ/видимой области [1-3].

В нашей работе мы предлагаем использование предколоночной дериватизации и масс-спектрометрического детектирования в режиме мониторинга выбранных селективных реакций (ACQUITYUPLC/XevoTQ-SmicroIVD), которое позволяет проводить высокочувствительное и селективное определение аминокислот.

Методика была отвалидирована по критериям специфичности, линейности, правильности, прецизионности (повторяемость, внутрилабораторная прецизионность).

Для подтверждения селективности методики проводили анализ ресуспензионного буфера для приготовления раствора для инфузий исследуемого препарата. Было показано, что на масс-хроматограммах, полученных при анализе ресуспензионного буфера, отсутствуют пики со временами удерживания и ионными переходами, соответствующими дериватам аминокислот, входящих в состав исследуемого моноклонального антитела.

Для проведения теста на линейность готовили серию из семи калибровочных растворов смеси аминокислот с их последующей дериватизацией и инструментальным анализом. В качестве внутренних стандартов использовали изотопно-меченые стандарты аминокислот, а также другие вещества, сходные по химической структуре определяемым аминокислотам. Коэффициент корреляции (r) для каждой градуировочной кривой составил не менее 0.9900.

Для проведения тестов на правильность и прецизионность готовили три контрольных раствора с концентрацией аминокислот на нижнем, среднем и верхнем уровне. Было показано, что истинные значения трех уровней концентраций лежат внутри доверительных интервалов соответствующих средних результатов анализов, полученных экспериментально. Относительное стандартное отклонение для серии из пяти параллельных измерений не превышало 10 %. Различие средних значений результатов и их стандартных отклонений, полученных независимо один от другого двумя специалистами, было статистически незначимо (соблюдение критериев Фишера и Стьюдента). Критерии приемлемости отвечали требованиям Фармакопеи [4].

Литература

1. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание, том I. Аминокислотный анализ. ОФС.1.2.1.0025.18
2. George W Preston, David H Phillips. Quantification of a peptide standard using the intrinsic fluorescence of tyrosine // Analytical and bioanalytical chemistry. 2015, 408:2187–2193
3. Shrikaar Kambhampati, Bradley S Evans, Douglas K Allen Accurate and efficient amino acid analysis for protein quantification using hydrophilic interaction chromatography coupled tandem mass-spectrometry // Plant methods. –2019. –№46
4. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание, том I. Валидация аналитических методик. ОФС.1.1.0012.15





Пьезоэлектрический иммуносенсор на основе магнитных углеродных композитов для определения пенициллина

Бизина Е.В., Ермолаева Т.Н.

Аспирант 1 курса

Липецкий государственный технический университет

Липецк, Россия

E-mail: katarina.bizina1821@mail.ru

Чувствительность гравиметрического пьезоэлектрического иммуносенсора определяется концентрацией и доступностью распознающих молекул на поверхности его электрода, а диапазон определяемых содержаний связан с массой рецепторного слоя. Поэтому перспективно при формировании распознающего слоя использовать углеродные нанотрубки, характеризующиеся высокой удельной поверхностью. Как правило, для получения рецепторного покрытия используются многослойные способы, обеспечивающие устойчивость аналитического сигнала сенсора при многократных измерениях, однако требующие значительных временных затрат. Применение в пьезоэлектрических иммуносенсорах магнитных углеродных композитов может позволить не только увеличить удельную поверхность распознающего слоя, но и сократить продолжительность его формирования под действием магнитных сил.

В работе использовались магнитные углеродные нанотрубки, полученные путем закрепления на углеродном материале предварительно синтезированных магнитных наносфер Fe_3O_4 (м-УНТ 1) (Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка), а также м-УНТ 2 с магнитными частицами Fe_2O_3 , непосредственно синтезированными на поверхности многостенных углеродных нанотрубок по модифицированной реакции Фентона. Для этого к 0,15 УНТ добавляли 7,5 мл 0,5%-го раствора сульфата железа (II) и перемешивали в течение 10 мин. Далее в полученную систему вводили 37,5 мл 30%-го раствора пероксида водорода, тщательно перемешивали и оставляли смесь на 12 часов до формирования магнитных наночастиц. Надосадочную жидкость сливали, а оставшуюся смесь выдерживали при 80 °С до полного выпаривания растворителя. Методом сканирующей электронной микроскопии установлены размеры магнитных наночастиц, полученных различными способами. Выявлено, что средний радиус сферических магнитных частиц м-УНТ 1 составляет 64 нм, а м-УНТ 2 имеют кубическую форму и располагаются вокруг углеродных нанотрубок. Оба синтезируемых композита проявляют магнитные свойства при наложении внешнего магнитного поля.

Разработан пьезоэлектрический иммуносенсор для определения пенициллина G (Pen G) в конкурентном формате иммуноанализа. Предложена новая ячейка детектирования, в которой сенсор помещается над неодимовым магнитом для формирования распознающего слоя в одну стадию. Перед нанесением на поверхность золотого электрода сенсора предварительно синтезировали комплекс на основе м-УНТ и конъюгата Pen G с бычьим сывороточным альбумином (м-УНТ/Pen G-BSA). Для этого смешивали 10 мкл раствора м-УНТ, полученного диспергированием нанокompозита в 1%-ном растворе Triton X-100, с 10 мкл активационной смеси, содержащей 2,5 мг N-этил-N'-(3-диметиламинопропил)карбодиимида гидрохлорида и 5 мг N-гидроксисукцинимиды в 200 мл в 1%-ном растворе Triton X-100, выдерживали в течение 20 мин и вносили в систему 10 мкл раствора конъюгата Pen G с бычьим сывороточным альбумином, после чего оставляли смесь на 10-12 ч при температуре 4 °С.

Диапазон определяемых содержаний Pen G и предел обнаружения сенсора на основе м-УНТ 1 составляют 5-380 нг/мл и 1,5 нг/мл соответственно, на базе м-УНТ 2 – 8-150 нг/мл и 4,2 нг/мл. Разработанные иммуносенсоры апробированы при определении пенициллина G в образцах молочной продукции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Липецкой области в рамках научного проекта № 20-43-480001.





Ионоселективные электроды на основе ионных жидкостей для определения нестероидных противовоспалительных препаратов

Боброва С.В., Немилова М.Ю.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: svbobrova97@gmail.com

Исследованы ПВХ-мембранные электроды с мембранами на основе ионных жидкостей (ИЖ), твёрдых и жидких при комнатной температуре, для определения ионов диклофенака и ибупрофена в их водных растворах. Особое внимание было уделено подбору оптимальных условий получения пластифицированных мембран, а также способу кондиционирования электродов.

В ходе работы было установлено, что удовлетворительными характеристиками обладают электроды, мембрана которых получена растворением компонентов в тетрагидрофуране с использованием ультразвуковой ванны. Функционирование электродов для определения иона диклофенака оказалось более стабильным в случае, когда проводилось предварительное выдерживание в воде с последующим кондиционированием в растворе потенциопределяющего иона. Электродами с удовлетворительными характеристиками оказались электроды с мембраной на основе бромида тетраоктиламмония, твёрдого при комнатной температуре, а также на основе хлорида тригексил(тетрадецил)фосфония, жидкого при комнатной температуре. Для них характерны наклон электродной функции порядка -58 мВ/дек, а пределы обнаружения – $2,8 \cdot 10^{-5}$ М и $3,4 \cdot 10^{-5}$ М соответственно.

Функционирование электродов для определения иона ибупрофена оказалось более стабильным в случае, когда кондиционирование в растворе потенциопределяющего иона проводилось без предварительного выдерживания электродов в воде. Электродом с удовлетворительными характеристиками оказался электрод с мембраной на основе бромида тетраоктиламмония. Для него характерно значение крутизны электродной функции порядка -57 мВ/дек, а предел обнаружения – $4,2 \cdot 10^{-5}$ М.

Также исследованы планарные печатные электроды, модифицированные смесью ИЖ, твёрдых и жидких при комнатной температуре, с диклофенаком натрия или ибупрофеном натрия. Установлено, что селективность к целевому иону для электрода с мембраной на основе твёрдой ионной жидкости значительно улучшается по сравнению с ПВХ-мембраной на основе той же ИЖ. Так, определению диклофенака натрия в случае мембраны на основе бромида 1-гексадецилпиридиния не мешают более чем 100-кратный избыток иодида или ибупрофена и более чем 1000-кратный избыток хлорида или фторида. Однако значение крутизны электродной функции для таких электродов не соответствует теоретическому и составляет от -28 до -31 мВ/дек.

В случае перехода от пластифицированных мембран на основе ИЖ, жидких при комнатной температуре, к планарным печатным электродам с мембранами на основе тех же ионных жидкостей удаётся значительно улучшить характеристики электродов. Так, для планарного печатного электрода с мембраной на основе бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфината тригексил(тетрадецил)фосфония для определения диклофенака характерны значение наклона электродной функции -57 мВ/дек, интервал линейности на порядок больше, а предел обнаружения – на порядок ниже, чем для электрода с ПВХ-мембраной на основе той же ИЖ. Однако срок эксплуатации таких электродов значительно меньше, а определению целевого иона мешают роданид и перхлорат.

Разработанные электроды могут быть рекомендованы для определения диклофенака и ибупрофена в лекарственных препаратах.



**Определение жирокислотного состава фоссилий из пермских отложений****Бородин Н.Д.¹, Данилов Д.А.¹, Хорькова А.Н.¹, Киселева Д.В.²,
Шиловский О.П.^{3,4}***Студент, 3 курса бакалавриата**1) Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.**Ельцина, г. Екатеринбург, Россия**2) Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург**3) Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия**4) Музей естественной истории Татарстана, г. Казань, Россия**E-mail: borodin.n2000@yandex.ru*

Остатки древних организмов представлены ископаемыми окаменелостями, подвергшимся процессам фоссилизации. Целью работы является проверка гипотезы сохранности жирных кислот в образце фоссилии (предположительно, фрагмент окаменевшего яйца парарептилии) [1]. В исследуемом образце выделили пять точек, находящихся на одной линии, в которых образец был просверлен. Экстракцию из навесок (около 6,5 мг) проводят смесью хлороформа-метанола (2:1). Для разрушения триглицеридов растворитель отгоняют в потоке азота, а к сухому остатку приливают кислый метанол, затем метанол отгоняли в потоке азота. Сухой остаток растворяли в ацетонитриле, экстракт был подвергнут дериватизации при помощи ДМФ-ДМА. Анализ проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией с использованием прибора Perkin Elmer Clarus 600. Общее время анализа составило 32,5 минуты, программа газового хроматографа состояла из линейного нагрева с 30 до 300 °С и последующим изотермическим периодом. Масс-спектрометрия проводилась в режиме ионизации электронным ударом (EI). В результате установлено, что в пробах присутствуют насыщенные жирные кислоты с линейной цепью (C14:0 – C20:0). Концентрация жирных кислот возрастала по мере приближения к включению.

Таблица 1. Отношение P/S в исследованной фоссилии, вмещающей породы и желтков яиц ряда современных рептилий и амфибий.

Отношение кислот	Образец фоссилии	Вмещающая порода	Яйцекладущий сцинк <i>Bassiana duperreyi</i> [2]	Аллигатор <i>Alligator mississippiensis</i> [3]	Балканская черепаха <i>Testudo hermanni</i> [4]	Песчаная жаба <i>Rhinella arenarum</i> [5]
P/S	3.4	2.97	3.19	2.78	3.81	3.11

Из отношения пальмитиновой кислоты к стеариновой (P/S) можно сделать вывод о близости фоссилии к яйцам современных рептилий и икре современных амфибий.

Литература

1. Шиловский О.П., Бакаев А.С., Киселева Д.В. Первая находка кладки ископаемых яиц пермских тетрапод Котельничского местонахождения, Кировская область // Металлогения древних и современных океанов. 2020. № 1. С. 232–235.
2. Speake V.K., Thompson M.B., McCartney R.J. Lipid composition of eggs of an oviparous lizard (*Bassiana duperreyi*) // *Lipids*. 1999. V. 34(11). P. 1207–1210.
3. Noble R.C., McCartney R., Ferguson M.W.J. Lipid and Fatty Acid Compositional Differences Between Eggs of Wild and Captive-Breeding Alligators (*Alligator mississippiensis*): An Association with Reduced Hatchability? // *J. Zool.* 1993. V. 230. P. 639–649.
4. Stvarnik M., Bajc Z., Šinigoj Gačnik K., Dovč A. Evaluation of different chemical compositions in eggs of the Hermann's tortoise (*Testudo hermanni*) // *Slov. Vet. Res.* 2017. V. 54(1). P. 11–20.
5. Buschiazzo J., Bruzzone A., Alonso T. S. Detailed Lipid Analysis of Yolk Platelets of Amphibian (*Bufo arenarum*) Oocytes // *Journal Of Experimental Zoology*. 2003.





Влияние условий акватермолиза на содержание ПАУ и *n*-алканов в синтетических нефтях

Братцева Е.Д.¹, Левкина В.В.¹, Калмыков А.Г.¹, Генарова Т.Н.², Пирогов А.В.¹, Шпигун О.А.¹

Студент, 6 курс специалитета

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

²*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

E-mail: brattsevabetty@mail.ru

Синтетическая нефть — это продукт, полученный из горных пород, обогащенных керогеном. Одним из основных методов получения синтетических масел является акватермолиз - процесс термического разложения горючих органических соединений без кислорода в присутствии воды. В результате получается продукт, близкий по составу к традиционной натуральной нефти.

При этом варьирование условий эксперимента влияет на состав получаемого продукта. Однако для того, чтобы научиться прогнозировать состав таких продуктов, необходимо учитывать множество факторов. В данной работе впервые изучено изменение состава синтетических нефтей в зависимости от продолжительности эксперимента методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (с учетом того, что давление и температура остаются неизменными на протяжении всего процесса пиролиза исследуемых компонентов). Особое внимание было уделено содержанию и распределению 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ, как маркеров генерации ароматических соединений) и *n*-алканов в зависимости от продолжительности пиролиза.

В работе исследовали образцы синтетической нефти, полученные из пород, обогащенных керогеном. Общее время акватермолиза составило 10 и 12,5 суток. Несмотря на то, что образцы отобраны из одной скважины, качественный и количественный состав ПАУ в них значительно отличается. Показано, что при акватермолизе количество 16 ПАУ уменьшается, но эта зависимость не линейна (имеет локальные минимумы и максимумы). Например, в одном образце в ходе акватермолиза общее количество ПАУ уменьшилось в 50 раз по сравнению с пробой до проведения эксперимента. В процессе акватермолиза наблюдается снижение содержания ПАУ с 2, 5 и 6 ароматическими кольцами. Основную долю занимают ПАУ с 3-4 ароматическими кольцами. Распределение *n*-алканов имеет локальные максимумы, которые можно объяснить вторичным крекингом УВ. Качественный и количественный состав образцов из одной скважины различен.

Благодаря изучению кинетики процесса акватермолиза синтетической нефти появляется возможность оптимизации условий получения конечного продукта с наиболее необходимыми потребительскими свойствами. Проведенное исследование позволяет моделировать процесс трансформации органического вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-53-04008 (Бел_мол_а).





Новые материалы для создания высокоэффективных лекарственных препаратов на основе оптических изомеров экологически безопасных комплексонов

Варламова А.А., Волчкова Е.С., Никольский В.М.

Аспирант 2 года обучения

Тверской государственный университет, г. Тверь

E-mail: varlamova-1995@mail.ru

В связи с бурным развитием науки и техники с каждым годом растет негативное влияние человека на окружающую среду и, как следствие, растет количество экологических проблем. Одной из таких проблем является угрожающее накопление в окружающей среде трудно разрушающихся хелатирующих агентов, от применения которых современная промышленность отказаться уже не может.

Особо актуальным является вопрос замены традиционных крайне устойчивых комплексонов на биологически разлагаемые и экологически дружелюбные комплексоны, которые по своим свойствам будут сравнимы или лучше традиционных классических аналогов.

Нами создан ряд экологически безопасных биологически активных комплексонов, производных янтарной кислоты (КПЯК), изучены их химические, технологические, потребительские свойства и запатентован ряд направлений по замене экологически вредной ЭДТА на новые экологически безопасные КПЯК

Важнейшим достоинством предлагаемых нами способов получения указанных экологически безопасных комплексонов, является высокая технологичность, обеспечивающая щадящие ценовые характеристики производства таких комплексонов, т.к. при синтезе отсутствуют побочные реакции и единственным продуктом является получаемый комплексон.

Одним из перспективных направлений использования КПЯК является создание высокоэффективных лекарственных препаратов, а также комплексообразующих сорбентов, применяемых для разделения рацематов аминокислот на оптические изомеры [1].

В процессе проведения исследований установлена связь реакционной способности оптических изомеров комплексонов моноаминного типа с их строением, изучен процесс комплексообразования их с некоторыми 3d-металлами. Полученные результаты позволили не только выявить особенности физико-химических характеристик новых комплексонов, но и оценить влияние природы катионов металлов на процессы комплексообразования, что в свою очередь дает возможность установить сферы практического использования изученных оптических изомеров комплексонов. Полученные нами результаты исследований могут быть полезны для фармацевтической химии и медицины.

Так, нами установлено, что L-изомеры комплексонов, производных аспарагиновой и глутаминовой кислот, обладают более высокой комплексообразующей способностью, по сравнению с D-изомерами [2, 3]. Данное свойство позволяет повысить избирательность к металлам, что особенно значимо при выведении из организма токсичных элементов, т.е. повысить эффективность комплексонных лекарственных препаратов.

Литература

1. Патент RUS №2585020. Оpubл. 27.05.2016 /Способ получения комплексообразующего сорбента / Волчкова Е.С., Никольский В.М., Логинова Е.С., Толкачева Л.Н.
2. Патент RUS №169694. Оpubл. 28.03.2017 / Индикаторная бумага для анализа нитратов/ Варламова А.А., Гюльханданьян Е.М., Никольский В.М., Гридчин С.Н.
3. Патент RUS №2727571. Оpubл. 22.07.2020 / Маскирантно-кислотный слой индикаторной бумаги для определения нитрат-ионов / Варламова А.А., Никольский В.М., Гридчин С.Н.



**Разработка методики получения изолята белка подсолнечного шрота****Вершинина Ю.С., Смирнов Е.А., Капитанова О.О., Веселова И.А.**

Аспирант, 1 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yu.vrshn@gmail.com

Подсолнечник является одной из наиболее ценных сельскохозяйственных культур, выращиваемых на территории Российской Федерации. Семена подсолнечника используются в пищевой промышленности как источник масла, а одним из побочных продуктов экстракции масла является подсолнечный шрот, который имеет высокое содержание белка (40-50 масс. %), что делает его перспективным источником белка высокого качества [1].

Однако, существует ряд причин ограниченного использования белка, полученного из подсолнечного шрота. Одна из них – относительно большое содержание фенольных соединений (особенно хлорогеновой кислоты), которые взаимодействуют с белками, образуя комплексы, тем самым снижая их усвояемость и функциональность [1, 2].

Цель работы состоит в разработке методики получения из подсолнечного шрота изолята белка, не содержащего фенольных соединений.

Ключевыми параметрами процесса извлечения являются гидромодуль, pH, температура и время проведения анализа. В качестве растворителя для подсолнечного шрота использовали раствор гидроксида натрия. Оптимальная величина гидромодуля, при котором достигалось эффективное перемешивание, составила 10, а температура и время перемешивания 40°C и 30 минут, соответственно. Методом спектрофотометрии было показано, что увеличение температуры приводит к денатурации белковых соединений и ускорению процессов окисления. В ходе анализа подобрали оптимальное значение pH 11, при котором достигается максимальное извлечение белковой составляющей. Использование более щелочного раствора гидроксида натрия приводит к образованию темноокрашенных продуктов окисления фенольных соединений и значительному ухудшению качественных характеристик изолята белка [3].

После щелочной экстракции полученный раствор фильтровали через сито с размером пор 40 мкм. С фильтратом проводили две серии экспериментов при использовании в процессе осаждения белка ряда восстановителей: янтарной кислоты и гидроксилamina.

Более светлый осадок и прозрачная надосадочная жидкость были получены в присутствии янтарной кислоты.

После осаждения к полученному раствору, содержащему белок, прибавляли 60 % этанол, а затем осуществляли высаливание 10 масс. % раствором натрия хлорида.

Изолят белка имел белый цвет, что свидетельствует об отсутствии или следовых количествах связанных фенольных соединений. На следующем этапе работы их содержание будет определено методами колебательной спектроскопии и обращено-фазовой ВЭЖХ.

Литература

1. Sergio Gonzalez-Perez, Karin B. Merck and others: Isolation and Characterization of Undenatured Chlorogenic Acid Free Sunflower (*Helianthus annuus*) Proteins // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2002, №50. p. 1713-1719.
2. Taha F.S., Mohamed G.F. and others: Optimization of the Extraction of Total Phenolic Compounds from Sunflower Meal and Evaluation of the Bioactivities of Chosen Extracts // American Journal of Food Technology. 2011, № 6 (12). p. 1002-1020.
3. Labeiko M., Gladkiy F. and others: Analysis of The Influence of Technological Parameters of The Chlorogenic Acid Extraction Process from Sunflower Meal on The Degree of Its Extraction // Chemical Engineering: Food Production Technology. 2020, № 1/3 (51). p. 38-43.





Электрохимический синтез нанозимов на основе берлинской лазури, превосходящих фермент пероксидазу по каталитической активности

Ветошев К.Р., Комкова М.А., Андреев Е.А., Карякин А.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: kr.vetoshev@mail.ru

Строгие требования к хранению и использованию ферментативных каталитических меток (в основном, на основе фермента пероксидазы) делают перспективным разработку их искусственных аналогов, в том числе неорганических наночастиц - нанозимов. Единственными пригодными аналогами пероксидазы в биоанализе являются каталитически синтезированные наночастицы берлинской лазури (НЧ БЛ), активность которых на 2 порядка превосходит таковую для фермента [1]. Для синтеза высокоэффективных электрокаталитических покрытий на основе БЛ традиционно применяют электрохимические методы [2]. Таким образом, можно ожидать высокой каталитической активности в реакции восстановления H_2O_2 для электрохимически синтезированных наночастиц берлинской лазури.

Для электрохимического синтеза отдельных НЧ БЛ предложено использовать проточные системы типа wall - jet. В такой системе синтезированные на поверхности электрода наноструктуры выводятся из приэлектродного пространства потоком реакционной смеси. Синтез нанозимов проводили в потенциостатическом режиме при pH 1.1 из реакционной смеси, содержащей эквимольные количества $FeCl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Исследована зависимость диаметра НЧ от восстановительного потенциала, концентрации эквимольной смеси солей и скорости потока реакционной смеси. Показано, что скорость потока реакционной смеси в интервале от 0.15 до 2.35 мл/мин незначительно влияет на размер наночастиц. Повышение концентрации эквимольной смеси и понижение восстановительного потенциала увеличивает скорость зародышеобразования частиц, что приводит к уменьшению их размеров. Частицы диаметром ниже 60 нм синтезированы при потенциале 0.2-0.4 В с использованием реакционных смесей, содержащих 100-150 мМ солей.

Изучена каталитическая активность нанозимов в реакции восстановления H_2O_2 тетраметилбензидином (ТМБ) - наиболее часто используемым субстратом пероксидазы. Значение каталитической константы (k_{cat}) нанозимов получено аппроксимацией зависимости начальной скорости реакции двухэлектронного окисления ТМБ при 450 нм от концентрации ТМБ по уравнению Михаэлис-Ментен. В билогарифмических координатах k_{cat} линейно зависит от диаметра НЧ. Наклон равен 2.7, что, вероятно, указывает на протекание каталитической реакции восстановления H_2O_2 в объеме НЧ. Показано, что k_{cat} электрохимически синтезированных НЧ БЛ достигает значений до 3 порядков выше, чем для фермента пероксидазы (для НЧ диаметром 250 нм $k_{cat} = 6 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$).

Предлагаемый подход позволяет получать НЧ БЛ с высокой пероксидазной активностью. Будучи простым и масштабируемым, метод электрохимического синтеза нанозимов является особенно привлекательным для задач биотехнологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант # 19-13-00131.

Литература

1. M. A. Komkova, E. E. Karyakina, and A. A. Karyakin. Journal of the American Chemical Society 140.36 (2018): 11302-11307.
2. A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, and L. Gorton. Journal of Electroanalytical Chemistry 456.1-2 (1998): 97-104.





Определение продуктов трансформации боевых отравляющих веществ в моче крысиной

моче

Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М.

Аспирант 2 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vokuevmihail@mail.ru

Боевые отравляющие вещества (БОВ) представляют значительную угрозу для живых организмов вследствие высокой биологической токсичности. Существует несколько классификаций БОВ, однако наиболее распространенной является классификация по физиологическому воздействию: кожно-нарывного действия, нервно-паралитического действия, удушающего действия. Боевые отравляющие вещества при попадании в объекты окружающей среды или в организм живых существ метаболизируются в основном посредством гидролиза или окисления. Конечные продукты деградации являются характерными метаболитами, по содержанию которых в объектах можно делать вывод о применении БОВ. Поэтому важной задачей является совершенствование методов анализа различных объектов для увеличения чувствительности и селективности определения и обнаружения продуктов трансформации БОВ.

Целью данной работы являлось ВЭЖХ-МС/МС обнаружение и определение метаболитов зарина (метилфосфоновая кислота и изопропиловый эфир метилфосфоновой кислоты) в моче крыс, которым подкожно вводили раствор зарина, и изучение кинетики выведения данных метаболитов в течение месяца.

Определение аналитов проводили в жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Предварительно подбирали условия хроматографического разделения, а также характеристические переходы, позволяющие проводить чувствительное определение в режиме мониторинга выбранных реакций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-00057.





Сорбционное концентрирование палладия, платины и родия на карбонизированном мезопористом сорбенте

Высотина А.Е.

Аспирант, 1 год обучения

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: ali.ishutina@gmail.com

Металлы платиновой группы обладают уникальными свойствами, благодаря которым они играют важную роль в различных областях промышленности. В настоящее время наблюдается рост объемов вторичного сырья, в частности отработанных каталитических нейтрализаторов, которые содержат Pt, Pd и Rh, а также характеризуются высоким содержанием макроэлементов, что затрудняет аналитическое определение металлов платиновой группы.

Одним из эффективных способов извлечения аналитов из матрицы пробы является сорбционное концентрирование, а поиск селективных сорбентов, обладающих высокой емкостью, до сих пор не теряет своей актуальности.

Целью исследования является определение типа адсорбционных изотерм Pt, Pd и Rh, которые позволят описать механизм сорбции, а также определить сорбционную емкость сорбента.

Сорбционное концентрирование элементов проводилось на сорбент Lewatit AF5. Процесс реализовывался в статических условиях из модельных хлоридных растворов. Концентрация металлов в исходных растворах составляла от 3 до 50 ммоль/дм³. Равновесные концентрации определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

В ходе экспериментов была показана применимость линейного уравнения изотермы Ленгмюра для описания экспериментальных данных, что позволяет сделать вывод о том, что сорбированные молекулы равномерно распределены по всей поверхности сорбента в виде монослоя.

Также были рассчитаны предельные значения адсорбции, позволяющие оценить сорбционную емкость AF5, которая для Pt, Pd и Rh составила 1,21 ммоль/г; 1,16 ммоль/г и 0,49 ммоль/г соответственно. Полученные экспериментальные данные коррелируют с теоретическими, что также подтверждает применимость уравнения изотермы Ленгмюра для описания исследуемых процессов.

Отличие величины сорбционной емкости для Rh можно объяснить механизмом сорбции. Из литературных источников известно что, сорбционный механизм углеродных сорбентов, заключается в ионообменной сорбции анионов платиновых металлов на поверхности сорбента и самопроизвольном восстановлении ионов за счет электронодонорных свойств углерода [1].

Главную роль в восстановлении металлов платиновой группы проявляет углерод, обладающий более отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом, чем потенциалы систем $[PtCl_6]^{2-}/Pt^0$, $[PdCl_4]^{2-}/Pd^0$. Анион $[RhCl_6]^{3-}$ не обладает способностью восстановления на углеродном сорбенте, что связано с более отрицательным значением E^0 для данного аниона, чем E^0 углерода. Таким образом можно предположить, что емкость сорбента AF5 для анионов Rh равная 0.49 ммоль/г обусловлена исключительно ионообменным сорбционным механизмом.

Таким образом в ходе исследования были определены типы сорбционных изотерм и сорбционная емкость при сорбционном концентрировании Pt, Pd и Rh на карбонизированном мезопористом сорбенте Lewatit AF5.

Литература

1. Агеева Л.Д., Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Ковыркина Т.В. Совместное определение в рудах и концентратах золота, серебра и металлов платиновой группы. Северск, 2003.





Определение амитриптилина иммуносенсорами, модифицированными углеродными наноматериалами и гексарениевыми нанокластерами

Газизуллина Э.Р., Брусницын Д.В., Медянцева Э.П.

аспирант

Казанский федеральный университет,

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

E-mail: elvina1704@yandex.ru

Одной из актуальных задач является определение содержания лекарственных препаратов в биологических жидкостях для оценки эффективности терапевтических назначений при различных заболеваниях. Чаще всего используются хроматографические и масс-спектрометрические методики определения трициклических антидепрессантов как сильнодействующих лекарственных препаратов, используемых для эффективного лечения депрессий. Однако они имеют более высокую стоимость анализа и требуют длительной и сложной пробоподготовки и использование токсичных растворителей. Поэтому важно разрабатывать высокочувствительные, специфичные и в то же время доступные и экспрессные методики определения, что выполнимо с помощью электрохимических иммуносенсоров.

Разработаны электрохимические иммуносенсоры на основе печатных графитовых электродов, модифицированных восстановленным оксидом графена (ВГО) в аминокислотном производном на платформе полиэфирополиола второй генерации и халькогенидными цианидными гексарениевыми нанокластерами (НКRe), для определения трициклического антидепрессанта амитриптилина.

По данным спектроскопии электрохимического импеданса выбраны гибридные наноматериалы с наименьшим значением сопротивления переноса электрона (комбинация ВГО в полиэфирополиоле с НКRe), которые использованы в качестве модификаторов. В ходе изучения электрохимического поведения НКRe установлено, что на вольтамперограммах наблюдаются пики от электрохимического окисления НКRe при потенциале 575 мВ. Введение ВГО в состав модификатора показало, что ВГО способствует увеличению тока окисления НКRe в 4 раза. Модификация поверхности трансдьюсера как основы сенсора различными наноматериалами способствует как формированию стабильного аналитического сигнала, так и его значительному усилению.

В качестве биочувствительного компонента применяли антитела против трициклических антидепрессантов (оптимальное разведение 1:10). Взаимодействие антител с антигеном (амитриптилином) проявляется в уменьшении тока окисления НКRe на дифференциальной импульсной вольтамперограмме за счет увеличения сопротивления и образования комплекса антиген-антитело на поверхности электрода. Область рабочих концентраций рассматриваемых амперометрических иммуносенсоров составляет 1×10^{-6} – 1×10^{-10} моль/л, нижняя граница определяемых содержаний на уровне 2×10^{-11} моль/л.

В ходе нанесения антител в присутствии антигена и образовании иммунного комплекса обнаружено значительное изменение в сопротивлении переноса электрона, что использовано при разработке импедиметрического иммуносенсора. Область рабочих концентраций при определении амитриптилина для импедиметрического иммуносенсора 1×10^{-5} – 1×10^{-10} моль/л, нижняя граница определяемых концентраций на уровне 2×10^{-11} моль/л.

Разработаны методики определения амитриптилина иммуносенсорами в моче и грудном молоке с погрешностью не более 0.050 для импедиметрии и 0.034 для вольтамперометрии.





Новые неподвижные фазы для ионной хроматографии с ковалентно привитыми полиэлектролитными слоями

Горбовская А.В.

Аспирант, 2-го года обучения

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: gorbovskaya_av@mail.ru

На сегодняшний день большинство коммерческих сорбентов для ионной хроматографии (ИХ) представлено в варианте электростатического закрепления функционального слоя на поверхности полимерных матриц. Среди коммерческих сорбентов для ИХ одними из наиболее селективных являются гиперразветвленные анионообменники с электростатически закрепленными на поверхности сополимеров этилвинилбензола или стирола с дивинилбензолом функциональными слоями. Однако процедура синтеза гиперразветвленных анионообменников представляет собой сложный, трудоемкий и многостадийный процесс, включающий шесть стадий и более. Другим видом сорбентов с электростатически закрепленным функциональным слоем являются полиэлектролитные сорбенты. Синтез таких анионообменников осуществляется в одну стадию, а их селективностью можно управлять, но несмотря на это, они не находят широкого применения в связи с их низкой стабильностью.

В данной работе предложен вариант ковалентного закрепления полиэлектролитных цепочек на поверхности аминированного сополимера стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ). Формирование линейного функционального слоя происходит *in situ* путем полимеризации вторичного амина и диэпоксида. Для того, чтобы оценить влияние плотности линейных цепей на селективность и гидрофильность сорбентов, получены три типа аминированного ПС-ДВБ: с третичными аминогруппами, с вторичными, а также с дополнительно закрепленным через спейсер слоем этилендиамина.

Для полученных сорбентов продемонстрирована возможность гидрофилизации функционального слоя за счет варьирования плотности линейных цепочек, а также гидрофильности и структуры вторичного амина. Кроме того, показано, что, изменяя такие условия синтеза, как количества реагентов, его температуру и продолжительность, можно управлять селективностью и ёмкостью сорбентов с полиэлектролитными цепочками. Полученные сорбенты подходят для решения задач, связанных с определением 7 стандартных неорганических анионов (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), оксогалогенидов (IO_3^- , ClO_2^- , BrO_3^- , ClO_3^-), а также ряда органических кислот (глюконат, хинат, ацетат, пропионат, пируват, лактат, малат, сукцинат, оксалат, глутарат, малеат, фумарат, цитрат, изоцитрат, транс-аконитат). Синтезированные анионообменники, упакованные в колонки размером 100×4 мм, позволяют разделить до 22 анионов в градиентном режиме элюирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 20-03-00909.





Нецелевое профилирование образцов мочи здоровых доноров и пациентов с онкологическими заболеваниями методами ВЭЖХ-МС и ГХ-МС

Деев В.А., Бессонова Е.А.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: hitcherv@mail.ru

Рак предстательной железы (РПЖ) является вторым по распространенности и пятым по смертности среди мужчин [1,2]. Основные методы диагностики РПЖ: цифровое ректальное исследование, ультразвуковое исследование брюшной полости и выявление уровня простатического специфического антигена (ПСА) в крови. Клиническая практика показала недостаточную чувствительность данного маркера. Повышение уровня ПСА в крови наблюдают у пациентов, страдающих от доброкачественной гиперплазии предстательной железы, простатита или травм [3]. Наиболее точным методом остается биопсия предстательной железы, которая часто ведет к осложнениям, что делает дальнейший поиск методов диагностики рака предстательной железы крайне актуальной задачей.

В литературе описаны случаи, когда специально обученные собаки способны различать образцы мочи, полученные от доноров с РПЖ и здоровых доноров с точностью $\geq 90\%$ [4]. Таким образом, перспективным является изучение летучих органических соединений (ЛОС) равновесной паровой фазы образцов мочи методом ГХ-МС. Низкая концентрация аналитов препятствовала непосредственному анализу паровой фазы, что потребовало проведения и оптимизации условий их концентрирования. Нами решена эта задача с использованием метода твердофазной микроэкстракции ЛОС из равновесной паровой фазы образцов мочи на ПДМС покрытии. Пробоподготовка включала добавление хлорида натрия к образцу мочи, его нагрев при 50°C (20 мин), сорбция ЛОС в течение 20 мин, и, наконец, термодесорбция в испарителе газового хроматографа.

Методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии получены характеристические профили конденсированной фазы исследуемых образцов мочи.

Применение хемометрической обработки данных (*метод главных компонент, к ближайших соседей, проекция на латентные структуры*) к полученным хроматографическим профилям, позволила добиться разделения образцов на два кластера норма – патология. Многократное разбиение массива данных на калибровочный и тестовый наборы позволило определить прогностическую способность модели. Значения точности определения образцов составили более 95%. Анализ образцов мочи, пораженных раком мочевого пузыря, позволил оценить специфичность полученной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному Образовательному Центру по направлению химия Научный парк СПбГУ за предоставленное оборудование. Авторы также выражают благодарность научному руководителю группы Карцовой Анне Алексеевне.

Литература

1. Waldron, N., Chowdhury, S. Prostate cancer // *Medicine*. 2020. № 48. p. 119-122.
2. www.cancer.org (American cancer society).
3. Díaz-Fernández, A., Miranda-Castro, R., de-los-Santos-Álvarez, N., Lobo-Castañón, M. J., & Estrela, P. Impedimetric aptamer-based glycan PSA score for discrimination of prostate cancer from other prostate diseases // *Biosensors and Bioelectronics*. 2020. 112872.
4. Yamamoto, A., Kamoi, S., Kurose, K., Ito, M., Takeshita, T., Kure, S., Miyashita, M. The Trained Sniffer Dog Could Accurately Detect the Urine Samples from the Patients with Cervical Cancer, and Even Cervical Intraepithelial Neoplasia Grade 3: A Pilot Study // *Cancers*. 2020. №12(11). 3291.





**Разработка экспрессной схемы пробоподготовки
при ГХ-МС определении ПАУ в почвах**

Довгая П.А.,¹ Червонная Т.А.²

Студент, 1 курс бакалавриата

*Кубанский государственный университет,
факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия*

E-mail: cheta97@yandex.ru

При проведении аналитических работ для целей экологического мониторинга помимо возможности определения органических загрязнителей в широком диапазоне концентраций, встает вопрос об экспрессности и простоте применяемых методик, что обуславливает актуальность разработки способа пробоподготовки, объединяющего извлечение, концентрирование аналитов, а также очистку экстракта в одну стадию. Известно применение для этой цели экстракционного вымораживания под действием центробежных сил [1], однако способ предполагает использование специализированного дорогостоящего оборудования.

В данной работе исследована эффективность жидкостной микроэкстракции при одновременном добавлении сорбентов различного типа. В качестве экстрагентов исследованы ацетонитрил и гексан, при этом установлено, что применение гексана позволяет достичь более высоких значений степени извлечения. Поскольку в работе использовали образцы естественной влажности, для осушения экстрактов к пробе добавляли безводный сульфат натрия. Установлено, что для образца массой 0.5г достаточно 50 мг осушающего агента. Для очистки экстрактов от мажорных компонентов матрицы исследовали сорбенты: Карбон-графит, Силохром С-120, Флорисил. При исследовании влияния ультразвуковой обработки на степень извлечения ПАУ из почв в данных условиях, было установлено, что для эффективного извлечения аналитов необходимо 10 мин.

Определение ПАУ проводили методом ГХ-МС с использованием газохроматографической системы, состоящей из хроматографа и моноквадрупольного масс-спектрометрического детектора «Shimadzu GCMS-QP2020» (Япония). Разделение компонентов проводили на капиллярной колонке ZB-5ms с неподвижной фазой 5%-полисиларилен-95% диметилполисилоксан (60 м, 0.25 мм, 0.25 мкм).

Литература

1. Темердашев З.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Бехтерев В.Н. Пробоподготовка почв и донных отложений с использованием техники экстракционного вымораживания при хроматомасс-спектрометрическом определении ПАУ // Аналитика и контроль. 2020, Т. 24, № 4, С. 287-297.





Определение состава металлургического шлака комплексными методами

Егошина А.В.

Аспирант, 2 года обучения

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Томск, Россия

E-mail: antaresave@mail.ru

Аффинаж драгоценных металлов — это комплекс металлургических процессов, в результате которых получают благородные металлы (БМ) высокой степени чистоты. Поскольку в аффинаж поступают многокомпонентные материалы необходимо проводить их обогащение с выводом примесных элементов. Одним из способов обогащения является пирометаллургическая плавка.

В ходе пирометаллургического обогащения получают целевой концентрат (сплав) и ряд побочных продуктов. Одним из таких продуктов является шлак, который представляет собой легкоплавкие отходы силикатного типа, которые в процессе плавки отделяются от жидкого металла и скапливаются на его поверхности [1].

Стоит отметить, что сложный состав шлака, непостоянство состава и большой примесный фон создают серьезные проблемы при качественном и количественном анализе данного продукта. Без правильного и надежного анализа оценить содержание БМ в шлаке сложно, а значит, решения о дальнейшей необходимости в переработке шлака могут быть ошибочными.

С целью изучения состава и морфологии были проведены ряд анализов: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноспектральный анализ (РСА), растровая электронная микроскопия (РЭМ) с применением рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и пробирный метод анализа (ПА).

Далее, для отделения металлов от пустой породы и перевода их в раствор проводилось растворение шлака в смеси соляной и азотной кислот (царская водка). Полученный раствор и осадок были проанализированы. В осадке не было обнаружено БМ — это говорит о том, что все металлы перешли в раствор.

В работе также представлен сравнительный анализ исходного шлака (метод ПА) и раствора после вскрытия шлака с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). С помощью АЭС-ИСП удалось детектировать элементы Pt, Au и Ag. Стоит отметить, что микрограммовые количества БМ, обнаруженные с помощью ПА отличаются от значений, полученных с помощью АЭС-ИСП.

Расхождение данных, полученных методами ПА и АЭС-ИСП, показывает, что из-за многокомпонентной матрицы шлака и низких количеств БМ в пробе получить количественный анализ содержания БМ без отделения БМ от матрицы пробы крайне сложно.

В работе рассматривается возможность выделения БМ из матрицы пробы и определение металлов с помощью метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Ранее в работах рассматривалась возможность определения ионов платины (IV) или родия (III) по пикам селективного электроокисления свинца из бинарных электролитических осадков с платиной или родием. Метод ИВ позволяет определять микрограммовые количества БМ в растворах с высоким солевым фоном [2].

Литература

1. Худяков, И. Ф. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов. И. Ф. Худяков, А. П. Дорошкевич, С. В. Карелов. - М. : Металлургия, 2001. - 525 с.
2. Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Sabitova J.K Determination of Rh(III) by stripping voltammetry on a graphite electrode modified with lead // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – Vol. 22. – № 6. – P. 1933–1939.



Применение зонда при пробоотборе нефтепродуктов с водной поверхности

Ерилина Д.А., Кабарухин В.К.

Студент, 3 курс бакалавриата

Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

E-mail: erilina_daria@mail.ru

Нефть и нефтепродукты являются одними из самых серьезных загрязнителей окружающей среды [1]. При исследовании аварий и нефтеразливов важно быстро и максимально эффективно провести пробоотбор для дальнейшего определения стратегии удаления загрязнения [2]. В работе производился отбор пленки нефтепродуктов с поверхности воды при помощи кварцевого зонда. Пленка органического вещества на внутренней поверхности пробоотборника смывалась тетрахлорметаном и анализировалась методами ИК-Фурье спектроскопии (IRaffinity 1s, Shimadzu, ATR) и газовой хроматографии (GC, Shimadzu). Была проведена серия экспериментов пробоотбора пленки с помощью зонда [3] при различных условиях, а именно: глубине погружения, площади водной поверхности, количестве погружений зонда для одного пробоотбора, времени погружения, скорости подъема.

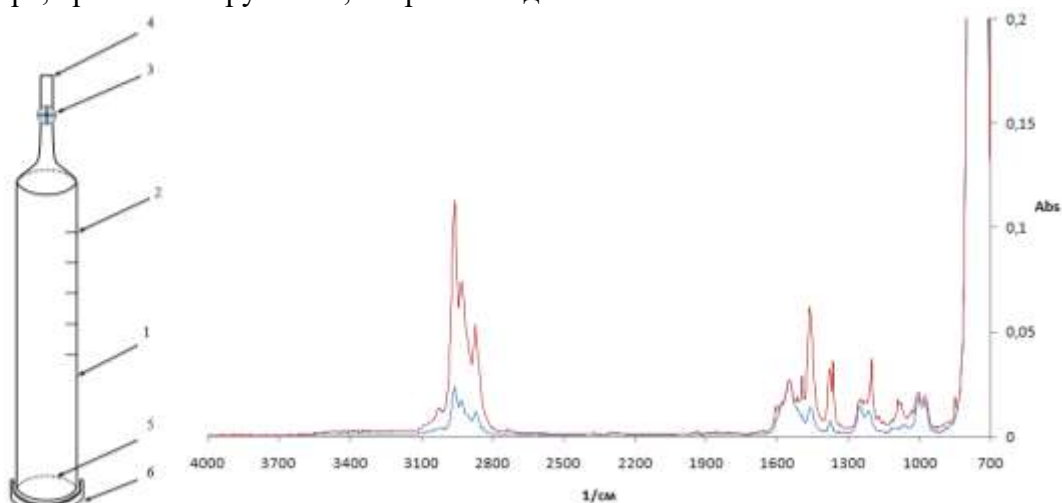


Рис.1. Конструкция зонда (1 - Полый цилиндр; 2 - Риски для определения объема жидкости; 3- Прецизионный вентиль; 4 - Наконечник; 5 - Открытый конец трубки, 6 – Пробка из инертного материала) и ИК спектры образцов бензина, отобранного при помощи зонда с водной поверхности (синяя линия), и проанализированного без пробоотбора.

Полученные ИК-спектры подтверждают, что все функциональные компоненты бензинов переносятся пробоотборником и могут быть проанализированы. Стоит отметить, что глубина погружения зонда не влияет на количество вещества, содержащегося в переносимой пленке на внутреннюю поверхность зонда. Метод газовой хроматографии подтвердил полноту переноса органического вещества при выбранном способе пробоотбора.

Литература

1. Galblaub O. A. et al. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices //Process safety and environmental protection. 2016. Т. 101. С. 88-92.
2. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. Учебное пособие. М.: РУДН. 2004. 163 с.
3. Патент 2604843 (2015)// Зуев Б. К. и др. Способ для отбора пленок нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и устройство для его осуществления. – 2016.



Электроокисление феруловой кислоты и ванилина на электроде, модифицированном одностенными углеродными нанотрубками и электрополимеризованным бромкрезоловым пурпурным

Жупанова А.С.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: Zhupanova.Nastya@mail.ru

Фенольные антиоксиданты природного происхождения представляют обширную группу биологически активных соединений, определение которых, в том числе, при совместном присутствии, представляет актуальную задачу современной аналитической химии. Одними из типичных представителей этой группы соединений являются ванилин и его предшественник феруловая кислота, присутствие в структуре которых 2-метоксифенольных фрагментов обуславливает возможность их электрохимического определения. Для этих целей активно создаются химически модифицированные электроды, обеспечивающие улучшение аналитических характеристик и в ряде случаев снижение потенциалов окисления. Среди широкого круга модификаторов можно выделить углеродные наноматериалы и электрополимеризованные покрытия на основе красителей.

Изучено вольтамперометрическое поведение феруловой кислоты и ванилина на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) и модифицированных функционализированными полиаминобензолсульфоновой кислотой одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТф) и поли(бромкрезоловым пурпурным) электродах, и оценена возможность их одновременного определения на созданном электроде. Показано, что нанесение ОУНТф позволяет повысить токи окисления феруловой кислоты и ванилина в 1.7 и 1.4 раза соответственно, а потенциалы окисления смещаются на 20 мВ с область меньших значений по сравнению с СУЭ. Поэтому для повышения чувствительности использовали модификацию поли(бромкрезоловым пурпурным). Применение ОУНТф в качестве подложки способствуют стабилизации полимерной пленки, повышают эффективную площадь поверхности, скорость электронного переноса и проводимость электрода.

Найдены условия электрохимического получения полимерного покрытия на основе бромкрезолового пурпурного. Установлено, что электроокисление бромкрезолового пурпурного протекает необратимо и сопровождается уменьшением токов окисления по мере увеличения числа циклов сканирования потенциала, что свидетельствует о формировании непроводящего покрытия. Оптимизацию электрополимеризации проводили по отклику феруловой кислоты и ванилина при совместном присутствии. Варьирование условий электрополимеризации красителя (концентрации мономера, pH фонового электролита, числа циклов сканирования и параметров электролиза) показало, что ее следует проводить из 25 мкМ раствора мономера 10-кратным циклированием потенциала при скорости его изменения 100 мВ/с в диапазоне от 0.1 до 1.2 В в среде фосфатного буферного раствора pH 7.0. Электрод с таким полимерным покрытием обеспечивает максимальные токи окисления феруловой кислоты и ванилина при сохранении разности потенциалов 170 мВ.

Электроды охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии, электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии.

Оценено влияние pH фонового электролита и скорости сканирования потенциала на вольтамперные характеристики феруловой кислоты и ванилина на электроде, модифицированном поли(бромкрезоловым пурпурным) в условиях циклической вольтамперометрии. Установлено, что электроокисление обоих аналитов протекает с участием протонов. Найдены параметры электроокисления феруловой кислоты и ванилина.



Флуоресцентный сенсор для определения ионов Zn^{2+} в воде и лекарственных препаратах на основе пиридоксаль-5-фосфата

Завалишин М.Н., Гамов Г.А.

Аспирант 4 года обучения

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: zavalishin00@gmail.com

Цинк является вторым по распространенности ионом среди переходных металлов после железа в человеческом теле [1]. Он играет важную роль в различных биологических процессах, входит в состав большинства полимераз ДНК и РНК, ферментов [2]. Кроме того, цинк - широко распространенный загрязнитель речных вод [3]. Соли цинка являются обычным компонентом различных фармацевтических форм (кремов, суспензий, глазных капель и т. д.). Следовательно, контроль концентрации цинка в воде или лекарствах важен, и требуются высокочувствительные и надежные индикаторы цинка. Поэтому целью настоящей работы является синтез, определение структуры и сенсорных свойств на присутствие ионов Zn^{2+} гидразона пиридоксаль-5-фосфата и 2-метил-3-фурилкарбогидразона (**PLP-2M3FH**).

Синтез гидразона был проведен в водном растворе. Идентификация полученного соединения была проведена физико-химическими методами анализа, такими как 1H , ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии и MALDI TOF масс-спектрометрии. Гидразон **PLP-2M3FH** селективно усиливает флуоресценцию в присутствии ионов Zn^{2+} (рис.1) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

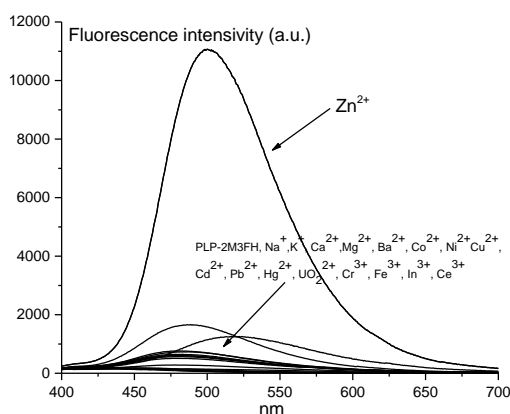


Рис. 1. Флуоресцентные спектры гидразона **PLP-2M3FH** (20 μM) с различными катионами металлов (20 μM) в растворе ДМСО/Tris-HCl, pH 7.4 (90:10 об. %).

Предел обнаружения ионов Zn^{2+} в растворе составляет 0.018 μM . Гидразон успешно протестирован на определение ионов цинка в водных растворах, а также в лекарственном препарате «Цинктерал – Тева»

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90160) и совета по грантам Президента РФ (проект № СП-1556.2021.4)

Литература

1. Fasusto da Silva J.J.R. Williams R.J.P. The Biological Chemistry of the Elements, New York, Oxford University Press, 1992.
2. Assaf, S.Y., Chung S.H., Release of endogenous Zn^{2+} from brain tissue during activity // Nature, 1984, Vol. 308, p. 734–736.
3. Naito, W., Kamo M., Tsushima K., Iwasaki Y. Exposure and risk assessment of zinc in Japanese surface waters // Sci. Total Env., 2010, Vol. 408, p. 4271-4284.



Применение метода кулонометрии для оценки антиоксидантной активности экстрактов Melissa лекарственной, выращенной на субстрате, загрязнённом фитопатогенными микроорганизмами

Загоскин М.А.

Студент, 3 курс бакалавриата
Вятский государственный университет,
Институт химии и экологии, Киров, Россия
E-mail: zagoskin.19.99@gmail.com

Антиоксидантная активность (АОА) препаратов, изготовленных на основе лекарственного растительного сырья, обуславливается широким спектром химических соединений. Для их идентификации и количественного определения используются титриметрические, кулонометрические, хроматографические и спектрофотометрические методы [1]. Melissa относится к лекарственному растительному сырью с доказанными антиоксидантными свойствами за счёт присутствия в ней терпенов, флавоноидов и др. антиоксидантов [2]. Из неё изготавливают большое количество препаратов [3]. Её качество, как сырья, зависит от многих факторов, в том числе от загрязнения микроорганизмами субстрата для выращивания. Поэтому важно найти методику, позволяющую быстро и эффективно оценить АОА экстрактов из лекарственных растений, как одного из показателей качества растительного сырья для фармацевтической промышленности.

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

Для проведения исследований были взяты экстракты из высушенных растений Melissa, выращенных в течение двух месяцев на грунте с добавлением суспензии *F. culmorum*, а также суспензии микромицета в присутствии антагонистов фитопатогена: цианобактерии *Fischerella muscicola* и гриба *Trichoderma viride*. Для приготовления спиртовых вытяжек 0,1 г (точная навеска) Melissa заливали 10,0 см³ водного раствора этилового спирта (1:1) и термостатировали при 37 °С в течение 2 часов. Для приготовления водных вытяжек 0,1 г (точная навеска) Melissa заливали 10,0 см³ кипящей дистиллированной воды, далее перемешивали на магнитной мешалке 15 мин. Проводили валидацию методики [4] с использованием стандартного спиртового раствора рутин по таким характеристикам как линейность и правильность. В работе использовали анализатор кулонометрический «ЭКСПЕРТ-006» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия). Валидация методики подтвердила наличие линейной зависимости (коэффициент корреляции Пирсона между значением массы рутин в добавке к спиртовому экстракту и временем, затраченным на кулонометрическое титрование R=0,998) и правильности (основываясь на сравнении экспериментальных и табличных значений критерия Стьюдента). Анализ экстрактов не выявил значительного влияния микроорганизмов на АОА. Применение кулонометрии в комплексе с другими методами может дать информации больше, чем каждый отдельно метод при исследовании АОА в целом и каждой из групп веществ-антиоксидантов.

Литература

1. Тринева О.В. Методы определения антиоксидантной активности объектов растительного и синтетического происхождения в фармации (Обзор) // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. № 4. С. 180–197.
2. Herodež Š.S. Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves // Food chemistry. 2003, №2(80). С. 275–282.
3. Шавловская О.А. Препараты растительного происхождения в терапии тревожных состояний // Медицинский алфавит. 2017. №15(2). С. 28–32.
4. МР «Суммарная антиоксидантная и оксидантная активность. Выполнение измерений на кулонометрическом анализаторе». М.: ООО «Эконикс-эксперт», 2010.





Модернизация способа определения перхлората калия в составе сернокислого электролита ванны формирования поверхностных пластин свинцовых аккумуляторов

Зайцева К.Д.

Студент, 4 курс бакалавриата

*Курский государственный университет, естественно-географический факультет,
Курск, Россия*

E-mail: karinazaytseva7751@mail.ru

Раствор ванны формирования поверхностных пластин при производстве свинцовых аккумуляторов перхлоратным способом содержит H_2SO_4 90 – 150 г/л, $KClO_4$ 10 – 15 г/л. В процессе формирования пластин необходим постоянный контроль за содержанием перхлората. В основе определения $KClO_4$ лежит реакция термического разложения до KCl с последующим аргентометрическим титрованием хлоридов по методу Мора. Для получения требуемой точности и правильности необходимо, чтобы перхлорат переходил в хлорид количественно. Для снижения временных и энергетических затрат на анализ актуально снижение температуры и уменьшение времени разложения. В этом отношении оценивали оксид меди(II), обладающий указанной каталитической активностью с целью исключения использования платиновых тиглей и обеспечения полного перевода ClO_4^- в Cl^- за меньшее время с минимальными энергозатратами.

Механизм термического разложения перхлоратов представлен рядом последовательных, параллельных и сопряженных процессов разложения кристаллов, плавления, разложения перхлорат - и других кислородсодержащих анионов в жидкой фазе. Пробоподготовка электролита включает его нейтрализацию до нейтральной или слабощелочной среды ($pH = 6,5-8$), выпаривание воды и прокаливание смеси кристаллов. Меняющийся состав твердой фазы, получающийся в результате нейтрализации электролита щелочью, не позволяет точно оценить температуру плавления смеси и скорость плавления. По результатам предварительного изучения разложения $KClO_4$ показано, что степень превращения (α) ClO_4^- в Cl^- последовательно увеличивается с повышением температуры и достигает $>90\%$ при $550^\circ C$ в результате экспонирования в течение 30 мин, при $580-600^\circ C$ – в течение 20 мин; в присутствии CuO в зависимости от степени дисперсности достичь 90% удастся при $450-500^\circ C$ за 10 минут.

Исследовали влияние выбора щелочи для нейтрализации электролита на характер разложения на модельных смесях кристаллических солей Na_2SO_4 , K_2SO_4 и $KClO_4$, по составу соответствующих продуктам нейтрализации электролита до прокаливания. При экспонировании в течение 10 минут при $490^\circ C$ α смеси K_2SO_4 и $KClO_4$ составляет $5,1\%$, в присутствии CuO – $36,8\%$; Na_2SO_4 , и $KClO_4$ - соответственно $7,4\%$ и 90% , что обуславливает выбор для нейтрализации пробы растворов $NaOH$.

Анализ модельных образцов сернокислого электролита с содержанием $KClO_4$ $3,5$ г/см³ и $5,0$ г/см³ проводили в присутствии CuO при температуре разложения $500^\circ C$ и $550^\circ C$ в течение 20 минут (таблица 1).

Таблица 1

Результаты оценки значимости расхождения результатов ($P=0,95$, $n=4$)

С ($KClO_4$)	500°C			550°C		
	X_{cp}	S_r	$\frac{(\mu - X_{cp}) \times 100}{\mu}, \%$	X_{cp}	S_r	$\frac{(\mu - X_{cp}) \times 100}{\mu}, \%$
3,5 г/см ³	3,49	0,059	0,29	3,53	0,034	-0,86
5,0 г/см ³	4,79	0,123	4,38	4,93	0,029	1,40

Использование оксида меди как катализатора при определении перхлората калия в составе электролита позволяет снизить температуру разложения при пробоподготовке с $700^\circ C$ до $550^\circ C$, что позволяет повысить эффективность анализа.



Комплексы анионированного хитозана с тройными агрегатами лекарственных веществ с ПАВ и карбоцианиновым красителем как перспективные средства визуализации доставки

Захаренкова С.А.,¹ Лебедева М.И.,¹ Дорошенко И.А.,¹ Кривцов Г.Г.,² Подругина Т.А.,¹ Беклемишев М.К.¹

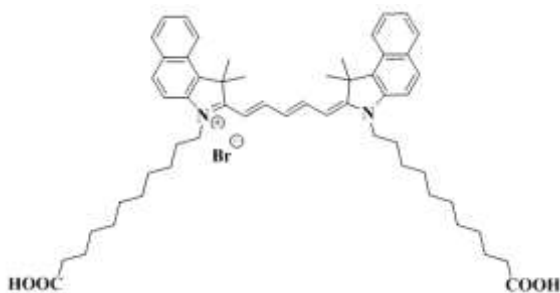
Аспирант 4 г.о.

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

²*Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова, Москва, Россия*

E-mail: sophie.chaplenko@gmail.com

Известны весьма эффективные способы доставки лекарств в ткани с использованием наноструктур различной природы. Однако не всегда эффективно решается задача визуализации доставляемого соединения. Так, при доставке гидрофобных веществ в наноструктуру для визуализации вводят гидрофобный краситель. Однако при доставке гидрофильных соединений с визуализацией возникает проблема. Например, введение флуоресцентной метки в состав полимерного контейнера позволяет локализовать его местоположение, но не дает возможности отследить его разрушение.



Удобная возможность визуализировать гидрофильные вещества возникла после обнаружения нами возможности образования флуоресцирующих тройных агрегатов в системе доставляемое вещество – противоион – гидрофобный карбоцианиновый краситель (см. структуру). В составе агрегата флуорофор излучает в ближней ИК-области, находясь в гидрофобном окружении алкильных радикалов противоиона (например, в случае аниона цефтриаксона и цвиттер-иона ципрофлоксацина катионом служит цетилтриметиламмоний) [1]. Для переноса через клеточные мембраны упомянутых тройных агрегатов получали их комплексы (К) с анионированным хитозаном, широко применяемым как средство доставки лекарственных веществ. Изучили карбоксиметилированный, сукцинилированный и малеинированный хитозан различной степени деполимеризации, в том числе сшитый формальдегидом или диальдегидами после образования комплексов К, которое подтверждали методами светорассеяния. Обнаружено, что комплексы К, сшитые глутаровым альдегидом более устойчивы, чем сшитые формальдегидом: время их разрушения составило более часа и 15 минут, соответственно.

Сигнал тройных агрегатов позволит наблюдать локализацию и разрушение наноконтейнеров с действующим веществом при их доставке в организм лабораторных животных при использовании ИК-визуализатора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00334а).

**Титриметрическое определение анальгина в лекарственных средствах****Зуева А.С.**

*Студент, 1 курс магистратуры
Тверской государственный университет,
химико-технологический факультет, Тверь, Россия
E-mail: zue.alen@yandex.ru*

В настоящее время проблема фальсификации лекарственных препаратов становится глобальной. В нашей стране она представляет растущую угрозу здоровью российских граждан, затрагивает экономические интересы производителей и государства.

Сегодня уже очень трудно определить подделку только по внешним признакам упаковки и самого препарата, так как отмечается все более высокий уровень изготовления поддельных лекарств. Несоответствие заявленной и фактической дозировки активного вещества в выпускаемых формах, а также фальсифицированные препараты могут повлечь за собой серьёзные осложнения при лечении различных болезней.

В качестве объекта исследования были выбраны препараты, которые содержат метамизол натрия в качестве активного вещества, а именно: анальгин трёх производителей (ЗАО «МЕДИСОРБ», АО «ФП «Оболенское», ЗАО «ПФК Обновление») и баралгин («Сафони Индия Лимитед»). Заявленное количество активного вещества во всех препаратах – 500 мг.

Количественное определение метамизола натрия проводили методами йодометрического и йодатометрического титрования [1]. В основе йодометрического метода лежат окислительно-восстановительные процессы, связанные с превращением молекулярного йода I_2 в иодид ионы I^- . В методе йодатометрического титрования использовали йодат калия KIO_3 .

Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты количественного определения анальгина

Метод анализа	Масса метамизола натрия в исследуемом образце, мг			
	ЗАО «МЕДИСОРБ»	АО «ФП «Оболенское»	ЗАО «ПФК Обновление»	Сафони Индия Лимитед, Индия
Йодометрическое титрование	495,00	490,21	492,54	494,78
Йодатометрическое титрование	495,42	490,48	492,48	496,79

В результате проделанного анализа различных лекарственных препаратов, содержащих в своем составе в качестве активного вещества метамизол натрия, можно сделать вывод о соответствии заявленного и фактического количества активного вещества в одной таблетке от разных производителей, что подтверждает подлинность этих препаратов.

Литература

1. Государственная фармакопея XIV. Метамизол натрия. – М: МЗ РФ, 2018. – С.4333.





Хроматографическое разделение 2 – бромпентана на капиллярной колонке на основе 3,4,9,10 – перилентетракарбоновой кислоты

Исанбаева Ю.Ф., Гайнуллина Ю.Ю., Ястребков В. И.

Студент 4 курс бакалавриата

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: yulka.isanbaeva@mail.ru

В настоящее время большинство практических задач решается с помощью капиллярных колонок. Насадочные (набивные) колонки в основном применяются для анализа газов и относительно простых по составу смесей легколетучих веществ. Насадочные колонки, в отличие от капиллярных, обладают большой ёмкостью, т.е. позволяют вводить большие объёмы проб. Причина популярности капиллярных колонок заключается в их колоссальной разделяющей способности, которая позволяет проводить анализ самых сложных смесей.

В последние годы предложены капиллярные колонки из нержавеющей стали с инертной внутренней поверхностью. На сегодняшний день существует много коммерческих капиллярных колонок. Однако, они дорогие. Поэтому, разработка новых более доступных капиллярных колонок является актуальной задачей для аналитической химии.

В данной работе разработана методика нанесения конгломератов 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты на внутреннюю часть капиллярных колонок [1].

Проведено исследование энантиоселективности полученной капиллярной колонки по отношению к галогеналканам [2]. Самый высокий фактор селективности для 2-бромпентана составляет $\alpha = 1.25$ с разрешением $R_s = 0.22$ при 120°C .

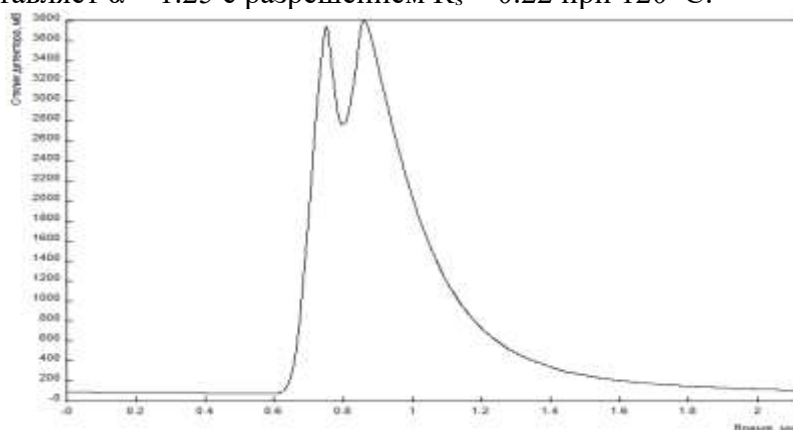


Рисунок 1. Хроматограмма разделения 2-бромпентана при температуре 120°C , $\alpha = 1.25$ и $R_s = 0.22$ на фазе на основе 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты

Литература

1. Тимофеева Д.В., Сидорова Т.В., Гайнуллина Ю.Ю. и др. Разработка методики нанесения супрамолекулярных структур на поверхности капиллярных колонок с последующим разделением галогеналканов и спиртов // Вестн. БашГУ. 2019. Т. 24. № 4. С. 804-809.
2. Gainullina Yu.Yu., Timofeeva D.V., Ivanov S.P. et al. Separating Enantiomers of Haloalkanes and Alcohols on a Stationary Phase Based on the Supramolecular Structure of Melamine with Induced Chirality // J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. № 6. Pp. 1007–1012.





Вольтамперометрия индигокармина на электроде, модифицированном наночастицами SeO_2 и цетилпиридиний бромидом

Кавиева Л.Р.

Студент, 1 год магистратуры

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

E-mail: liyakavieva@mail.ru

Индигокармин (динатриевая соль 3,3'-диоксо-2,2'-бисиндолиден-5,5'-дисульфоновой кислоты) является синтетическим индигоидным красителем, применяемым в кондитерской, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, а также в медицине для диагностических целей. Значение допустимого суточного потребления для индигокармина составляет 5.0 мг/кг массы тела, превышение которого может оказывать мутагенный и онкогенный эффекты и вызывать необратимые повреждения роговицы и конъюнктивы глаз. Поэтому содержание индигокармина должно строго контролироваться. Для этого необходимы простые, экономичные и надежные способы определения, к числу которых относятся и методы электроанализа. Однако индигокармин как объект анализа в электрохимических методах практически не рассматривается.

Для повышения чувствительности определения красителей используют модифицированные электроды, но для определения индигокармина такой подход не получил широкого применения. Представляют интерес в качестве модификатора электродной поверхности наночастицы оксидов неметаллов, в частности, диоксида селена.

Установлены вольтамперные характеристики индигокармина на стеклоуглеродном (СУЭ) и электродах, модифицированных наночастицами диоксида селена, диспергированными в поверхностно-активных веществах (ПАВ). ПАВ при этом выполняет двойную роль: стабилизацию дисперсии наночастиц с одной стороны, а с другой – концентрирование аналита на электродной поверхности. Оценено влияние природы и концентрации ПАВ на вольтамперные характеристики индигокармина. Показано, что применение ПАВ в качестве сомодификатора электродной поверхности приводит к статистически достоверному увеличению токов окисления аналита вследствие его концентрирования на электродной поверхности за счет гидрофобных взаимодействий. Наилучшие характеристики наблюдаются для электрода на основе дисперсии наночастиц диоксида селена в катионном 1.0 мМ цетилпиридиний бромиде (ЦПБ).

Электрод охарактеризован комплексом электрохимических методов и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что эффективная площадь поверхности модифицированного электрода статистически достоверно выше, чем для СУЭ. Данные спектроскопии электрохимического импеданса свидетельствуют об увеличении скорости переноса электрона на SeO_2 -ЦПБ/СУЭ по сравнению с СУЭ.

Варьирование pH фонового электролита показало, что максимальные токи окисления индигокармина регистрируются в среде фосфатного буферного раствора pH 5.0. Потенциал окисления смещается в область меньших значений с ростом pH, что свидетельствует об участии в реакции протонов. Установлено, что электроокисление индигокармина протекает необратимо (коэффициент анодного переноса равен 0.43) с участием двух электронов и двух протонов и контролируется поверхностными процессами ($I = 0.18 \pm 0.01$ нмоль/см²). Реакция протекает с участием индольных фрагментов в структуре красителя.

На основе полученных данных разработан способ прямого определения индигокармина в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии.





ДНК-сенсор на основе поли(Нейтрального красного) и поли(Метиленового синего) для определения доксорубина

Канно Д.

Аспирант, 3 год обучения

Казанский Федеральный университет,

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

E-mail: almija@mail.ru

Разработка универсальной платформы для создания электрохимических сенсоров и биосенсоров является одним из перспективных направлений создания новых средств медицинской диагностики для использования вне госпиталя. Создание новых гибридных материалов на основе синтетических и биологических рецепторов позволит улучшить аналитические характеристики определения лекарственных препаратов.

Нами разработан новый вольтамперометрический ДНК-сенсор на основе гибридного покрытия, состоящего из поли(Нейтрального красного) (полиНК), поли(Метиленового синего) (полиМС), углеродной черни и супрамолекулярных агентов пиллар[5]арена и тиакаликс[4]арена для определения цитостатического препарата доксорубина.

Ранее было показано, что присутствие в слое помимо полиНК мономерной формы МС благоприятно влияет на окислительно-восстановительный сигнал полиНК с внесенными молекулами ДНК на доксорубин в силу интеркалирующего действия МС и антрациклина и их влияния на процессы переноса электрона в слое полимера. Однако мономерная форма МС со временем подвергается процессам десорбции с поверхности электрода, поэтому для увеличения стабильности покрытия было принято решение провести электрополимеризацию МС.

Для сборки биосенсора стеклоуглеродный электрод сначала модифицировали углеродной чернью и пиллар[5]ареном как медиатором электронного переноса. Далее путем электрополимеризации были получены покрытия отдельных красителей (сначала МС, затем НК, при иной последовательности наблюдалось значительное угнетение сигнала полиНК). На заключительном этапе проводили физическую иммобилизацию ДНК из ее водного раствора, содержащего тиакаликс[4]арен с аммонийными группами в заместителях нижнего обода.

Электростатические взаимодействия фосфатных групп остова ДНК и катионных центров макроцикла способствовали лучшему закреплению ДНК на поверхности сенсора, что приводило к закономерным изменениям сигналов окисления – восстановления полимерной формы Нейтрального красного в слое, зарегистрированных с помощью циклической вольтамперометрии. По сравнению с аналогичными сенсорами с ДНК, включаемой в поверхностный слой в отсутствие катионных производных тиакаликс[4]арена, изменения токов пика красителя были на 20% больше.

Специфичность взаимодействия тиакаликс[4]арена с ДНК была установлена путем проведения эксперимента с добавлением полистиролсульфоната (ПСС) вместо ДНК на этапе иммобилизации биополимера. Изменение сигнала при совместном введении ПСС и тиакаликс[4]арена было незначительным по сравнению с введением одного ПСС.

Разработанный ДНК-сенсор показал возможность определения доксорубина в диапазоне концентраций $3 \cdot 10^{-13} \div 1 \cdot 10^{-9}$ М с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-13}$ М. Биосенсор может найти применение в скрининге лекарственных препаратов антрациклинового ряда и определении других низкомолекулярных соединений, способных к взаимодействию с ДНК.

Изучение процессов ассоциации тиакаликс[4]арена с ДНК проводили при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10134).

Изучение условий получения гибридного покрытия на основе полиНК и полиМС с включением синтетических и биохимических рецепторов для определения доксорубина проводили при поддержке РФФИ (грант № 20-33-90132).





Разработка подходов для получения хроматографического профиля флавоноидов и аминокислот биотехнологического сырья *Iris sibirica* L.

Карпицкий Д.А.

Студент, 1 курс магистратуры

СПбГУ, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: karpickiy_dim@mail.ru

Растения группы *Iris* широко используются в традиционной медицине для борьбы с бактериальными и вирусными инфекциями, а также как антиспазматическое, гемостатическое или слабительное средство. Известно, что растения этого рода богаты вторичными метаболитами. Выделенные из ирисов вещества имеют противобактериальную, противовирусную, противораковую, противовоспалительную, антиоксидантную и цитотоксическую активность [1]. Они относятся к классам флавоноидов, изофлавоноидов, тритерпеноидов, иронов, фенолов, хинонов, ксантонов и их гликозидов [2]. Перспективным направлением получения лекарственных растений является применение биотехнологических подходов, позволяющих получать лекарственное сырьё высокого качества, а также регулировать его фитохимический состав. Растительная биомасса *Iris sibirica* L., полученная методами биотехнологии, является ценным и малоизученным лекарственным сырьём с антимикробной активностью. В связи с этим требуется всестороннее изучение данного растительного сырья для получения как можно большего числа индивидуальных характеристик и создания методик, позволяющих получать характеристические хроматографические профили растения. Это позволит оптимизировать и контролировать качество производимого сырья по различным показателям.

Целью данной работы является получение и исследование хроматографических профилей флавоноидов и аминокислот биотехнологического сырья *Iris sibirica* L., а также выявление закономерностей их изменения в зависимости от гормонального состава питательной среды.

Выбраны условия селективного разделения различных по природе флавоноидов методом ОФ ВЭЖХ с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием с электроспреей ионизацией при положительной и отрицательной полярности. Определение аминокислот методом ВЭЖХ проводили с использованием предварительной дериватизации дансилхлоридом, что позволяет увеличить параметры удерживания аналитов в ОФ ВЭЖХ и обеспечить возможность их детектирования по поглощению в УФ области. Условия извлечения данных аналитов из растительных объектов в литературных источниках весьма противоречивы, поэтому предварительно был построен дизайн экспериментов с целью выбора и оптимизации условий извлечения определяемых биологически активных веществ. Показано, что наиболее значимые факторы, влияющие на извлечение фенольных соединений, - содержание метанола и совместное действие температуры и времени нагревания экстракта; для аминокислот – температура экстракции и концентрация метанола в экстрагенте.

В выбранных условиях исследованы характеристические профили флавоноидов и аминокислот аэропонного и биотехнологического сырья *Iris sibirica*, выращенного на питательных средах с различным содержанием фитогормонов роста: 6-бензиламинопурина, α -нафтилуксусной кислоты, полученного в ИХиХФТ АлтГУ. Выявлены основные метаболиты для контроля биотехнологического сырья. Идентификацию полифенольных соединений проводили методом хромато-масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-13-00370. Выражаю благодарность научным руководителям работы проф., д.х.н. Карцовой Л.А. и к.х.н., доценту Бессоновой Е.А. Выражаю благодарность РЦ «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.





Использование традиционного и сканирующего методов РФА-СИ для определения элементного состава в мокрых кернах донных отложений рек и озёр Байкальской территории в контексте исследования динамики палеоклимата

Карпунин Д.А.,¹ Трунова В.А.,² Лекгодымов А.А.,³ Федотов А.П.,⁴

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Новосибирский государственный университет,
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

²*Институт неорганической химии имени А.В.Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия*

³*Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН,
Новосибирск, Россия*

⁴*Лимнологический институт СО РАН,
Иркутск, Россия*

E-mail: d.karpunin@g.nsu.ru

Расшифровка биогеохимических летописей из донных осадков озёр является междисциплинарной дисциплиной, которая включает в себя такие методы, как: геохимия, физической химия, ядерной физика и многомерная математическая статистика. Были проведены измерения мокрых, ненарушенных фрагментов кернов оз. Сердце, реки Илим (приток Ангары) и реки Ангара, единственной реки, вытекающей из оз. Байкал. Пространственное разрешение считывания информации может составлять от 0.1 до 1 мм по длине керна. Изученные архивы палеоклиматических изменений охватывают временной период последних 30 тыс. лет.

Для получения данных использовался источник синхротронного излучения ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Максимальная энергия пучка 2 ГэВ. При измерениях ток составлял от 200 мА до 50 мА. Энергия возбуждающих квантов составляла 23 кэВ при измерении кернов донных отложений. Были рассчитаны показатели глубины флуоресценции для элементов, содержащихся в стандартном образце БИЛ-1 (Байкальский ил) для определения наиболее оптимальных условий эксперимента. Исследуемые керны были длиной около 200 см. Выполнено сканирование кернов р. Илим, р. Ангара и оз. Сердце. Каждый керн был разделён на сегменты длиной 20-25 см с перекрытием 4см соседних сегментов по длине. Время измерения одной точки керна составляло 60-200 секунд. Сканирование проводилось с пространственным разрешением 1 мм.

Таким образом было получено распределение интенсивностей 25 элементов (K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Th, U) по длине керна. Эти данные в дальнейшем использовались для определения распределения концентраций анализируемых элементов. По данным радиоуглеродного анализа средняя скорость осадконакопления составила 1 мм в 9-13 лет. Проведенные исследования по данной методике соответствуют основной мировой тенденции в области палеоклиматологии, изучение разрезов с точностью год-десятилетие.

Распределение элементов по глубине кернов, полученные методом сканирующего РФА-СИ, использовались лимнологами для получения следующих выводов. Малый ледниковый период в Байкальском регионе начался после 1300 г., в котором было два периода увеличения биопродуктивности озера высокогорной зоны в 1520-1620 гг. и 1750-1840 гг.

В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Новосибирский ЛСЭ"/ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.



**Экстракционное отделение, концентрирование и определение золота (III)****Каюмова И.К., Дробкова Т.В., Рахимова Л.С., Гиясов А.Ш.***Студентка 1 курса магистратуры**Ташкентский государственный технический университет им.Ислама Каримова,**Ташкент, Узбекистан, e-mail: irodanauka@mail.ru*

В результате научного эксперимента исследован и получен новый экстракционно-спектрофотометрический метод определения золота (III) непосредственно в органической фазе. Определено, что метод отличается простотой выполнения, высокой избирательностью, чувствительностью и экспрессностью. Разработанный метод проверен на анализе производственных растворов, концентратов и пород без отделения сопутствующих элементов, при этом, влияние посторонних ионов, не мешает определению золота в больших кратных количествах [1].

Методика определения золота (III) в чистых растворах. В мерный цилиндр ёмкостью 25 мл с притёртой пробкой вносят анализируемый раствор, содержащий 10 – 1000 мкг золота (III), разбавляют до 7 мл дистиллированной водой, приливают 1 мл HCl (пл.1,19), 2 мл ДМФА, 10 мл хлороформа и встряхивают 5 – 10 сек. Затем смесь переливают в делительную воронку, экстракт фильтруют в кювету через фильтровальную бумагу и измеряют оптическую плотность при 315 нм относительно раствора холостого опыта на спектрофотометре СФ-26. При 5 – 10 секундном встряхивании фаз золото (III) извлекается на 99,9% без изменений до соотношения объёмов фаз 20:1. В этих оптимальных условиях совместно с золотом частично экстрагируется таллий (III), сурьма (V) и вольфрам (VI), однако небольшие количества этих ионов не мешают определению золота. Мешающие влияния таллия (III) и сурьмы в больших кратных количествах устраняют добавлением в экстракционную смесь тионалида и винной кислоты соответственно.

Таблица 1. Определение золота в производственных растворах (n = 4; p = 0,95)

Содержание золота в производственном растворе, мг/л	Найдено (\bar{x}) золота, мг/л	Sr	$\Delta\bar{x}$	$\pm \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$
1,60	1,55	0,0160	$\pm 0,039$	$\pm 2,50$
15,20	15,30	0,0094	$\pm 0,220$	$\pm 1,50$
45,00	45,50	0,0056	$\pm 0,410$	$\pm 0,990$
101,00	101,60	0,0075	$\pm 1,220$	$\pm 1,20$
142,50	142,30	0,0094	$\pm 2,134$	$\pm 1,50$

Таблица 2. Результаты определения золота (III) в концентратах и породах при экстракции хлороформом (n = 4; p = 0,95)

Наименование образца	Содержание золота в образцах, г/г	Найдено золота (\bar{x}), г/г	Sr · 10 ²	$\Delta\bar{x}$	$\pm \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \cdot 100$
Концентрат	50,00	51,20	0,9553	0,7653	$\pm 1,52$
Концентрат	37,50	36,50	2,2000	1,2770	$\pm 3,50$
Концентрат	22,00	21,60	2,8000	0,9720	$\pm 4,50$
Порода	8,30	7,85	2,1120	0,2638	$\pm 3,36$
Порода	5,60	5,24	2,4134	0,2012	$\pm 3,84$
Порода	2,60	1,93	3,0547	0,0938	4,86

Метод также рекомендован для анализа сточных вод гидрометаллургических производств, и других сложных по химическому составу материалов.

Литература

1. Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Отакузиева В.У., Каюмова И.К., Понамарёва Т.В., Гиясов А.Ш.// Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе// Universum:химия и биология.№ 8(62).Август.2019.С.22-28.





Изучение влияния условий пробоподготовки чернил шариковых ручек на эффективность извлечения красящих пигментов для последующего анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Кечин А.А., Кравченко А.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kechin.ars@icloud.com

На сегодняшний день одной из важных задач судебной экспертизы является определение подлинности документа путем анализа чернил, используемых при его составлении. Предложены различные физико-химические методы определения красящих компонентов чернил, пигментов и растворителей. Одним из наиболее перспективных при решении этой задачи является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), обеспечивающий высокую воспроизводимость анализов и селективность разделения аналитов [1].

Определяющим фактором является грамотная стратегия выбора пробоподготовки. Имеющиеся публикации в этой области весьма противоречивы. Чернила шариковых ручек представляют собой объект со сложной матрицей и содержат красители и пигменты, растворенные в одном или нескольких растворителях, а также смолы. Кроме того, в качестве добавок могут быть включены и другие компоненты для изменения свойств чернил (регуляторы вязкости, модификаторы эластичности, ингибиторы коррозии или смазочные материалы) [2]. Грамотная пробоподготовка позволяет максимально устранить мешающее влияние матрицы и увеличить эффективность.

Таким образом, целью данного исследования явился поиск эффективного подхода к пробоподготовке нанесенных на бумагу чернил синих шариковых ручек – объекта со сложной матрицей – для последующего анализа методом ВЭЖХ.

Для реализации цели методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием выявлены аналитические возможности и предложены составы различных экстрагирующих систем для максимального извлечения чернил с бумаги. Оптимизирована подготовка бумажных фрагментов, содержащих красители для последующего их извлечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-13-00370 с использованием оборудования Ресурсного Центра «Методы анализа состава вещества» Научного Парка СПбГУ. Авторы также выражают благодарность научному руководителю группы – Карцовой Анне Алексеевне.

Литература

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





Выделение полисахаридно-белковых комплексов из растительного сырья методом обращенно-фазовой флэш-хроматографии на октадецилсиликагеле

Кириллов А. С., Горшков Н. И.

Аспирант, 1 год обучения

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург, Российская Федерация

E-mail: anton.kirillov@pharminnotech.com

Выделение и исследование природных полисахаридов и их комплексов с белками растительного происхождения в настоящее время является актуальной задачей. Данное исследование посвящено разработке методологии хроматографического выделения биологически активных полисахаридно-белковых комплексов из растительного сырья. Эти комплексы представляют собой протеогликаны и гликопротеины – смешанные белково-полисахаридные полимеры, в которых полипептидные цепи ковалентно присоединены к полисахаридным цепям, образуя достаточно прочные связи, с большим трудом подвергающиеся гидролизу [1]. Полисахаридно-белковые комплексы обладают широким спектром физиологической активности, в том числе гастропротективным и иммуномоделирующим действием [2].

Традиционные экстракционно-осадительные методы выделения полисахаридно-белковых комплексов являются малоэффективными, поскольку часто лигнификация и суберизация растительного сырья приводят к образованию сшитой трехмерной полифенольно-белковой структуры [3]. Таким образом, выделение данных комплексов из такого матрикса хроматографическими методами с достаточной чистотой является сложной задачей.

Разработан оригинальный метод обращенно-фазовой флэш-хроматографии низкого давления для выделения и разделения белковых и полисахаридно-белковых компонентов на обращенно-фазовых сорбентах.

Хроматографическая установка, состоящая из картриджа предочистки и картриджа тонкой очистки с октадецилсиликагелем (C18), позволяет не только отделить полифенольно-лигниновый матрикс, но и фракционировать белковую и полисахаридно-белковую фракции. Используются мягкие условия элюирования – линейный градиент на основе фосфатного буфера (pH=2.5). Достоинствами данного подхода являются:

- простота паковки картриджей, не требующих специального оборудования;
- достаточная скорость разделения компонентов с возможностью детектирования фракций в УФ диапазоне длин волн;
- возможность быстрого изменения параметров хроматографической системы.

Компоненты выделяемого продукта идентифицированы методами ИК-спектроскопии, гель-электрофореза и электроспрей-масс-спектроскопии. В ИК-спектрах наблюдались полосы колебаний, соответствующие различным моносахаридам, а также белковым компонентам. Метод гель-электрофореза выявил наличие белка с молекулярной массой (ММ) около 70 кДа. Метод электроспрей-масс-спектрометрии подтвердил наличие полисахаридных и белковых фрагментов с ММ в диапазоне 50-200 кДа.

Литература

1. Оводов Ю. С. Современные представления о пектиновых веществах // Биоорганическая химия. 2009. Т. 35. № 3. С. 293-310.
2. Сычев И. А., Калинкина О. В., Лаксаева Е. А. Биологическая активность растительных полисахаридов // Рос. мед.-биол. вестн. им. акад. И.П. Павлова. 2009. № 4. С. 1-6.
3. Ralet M.-C., Buffet F., Capron I., Guillon F. Cell Wall Polysaccharides of Potato. *Advances in Potato Chemistry and Technology*. 2016. Ch. 2. P. 33–56.





Влияние структуры спейсера и цвиттер-иона на свойства новых цвиттер-ионных сорбентов для гидрофильной хроматографии

Коваленко И.В.

Студент 6-го курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: iljakov@yandex.ru

Гидрофильная хроматография (ГИХ) на сегодняшний день является современным аналитическим методом, позволяющим решать различные задачи по разделению и определению полярных аналитов в сложных матрицах реальных объектов. Сочетание преимуществ нормально-фазовой и обращенно-фазовой хроматографии оставляет широкие возможности для развития ГИХ, в том числе и в создании новых сорбентов.

Цвиттер-ионные неподвижные фазы обеспечивают высокую селективность разделения для многих классов веществ благодаря хорошему удерживанию приповерхностного водного слоя, необходимого для гидрофильного разделения. Большое разнообразие спейсеров и цвиттер-ионных соединений дают широкие возможности по модифицированию сорбентов и позволяют регулировать электростатические взаимодействия аналитов с функциональным слоем неподвижной фазы. Структура спейсера в составе неподвижной фазы, а также распределение заряда в привитом слое оказывает значительное влияние на свойства материалов, поэтому изучение свойств таких неподвижных фаз является актуальной научной задачей.

В ходе работы получены 8 гидрофильных цвиттер-ионных сорбентов на основе 3-аминопропилсиликагеля с 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром и 3-глицидоксипропилтриэтоксисиланом в качестве спейсеров, ковалентно модифицированных одной из 6 аминокислот: глицином, N-метилглицином, таурином, N-метилтаурином, аспарагиновой и иминодиуксусной кислотами. Сравнение хроматографических характеристик сорбентов проводили с использованием теста Танака для гидрофильных фаз и модельных смесей водорастворимых витаминов, сахаров, аминокислот.

Установлена зависимость свойств неподвижных фаз от структуры спейсера, природы и степени замещения привитого цвиттер-иона. Использование 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера позволило увеличить гидрофильность и анионообменную селективность полученных неподвижных фаз. Показано, что использование таурина в функциональном слое сорбента приводит к уменьшению анионообменной селективности, модифицирование иминодиуксусной кислотой - к появлению катионообменной селективности согласно тесту Танака. Влияние степени замещения аминокрупп цвиттер-иона привело к увеличению гидрофильности сорбента, а изменение других характеристик сорбента при этом зависит от структуры цвиттер-иона и используемого спейсера.

Сорбенты, модифицированные глицином и N-метилглицином (1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир в качестве линкера), показали лучшую селективность, экспрессность, симметрию пиков и эффективность до 45 000 тт/м при разделении смеси из 6 углеводов менее чем за 9 минут составом вода/ацетонитрил 10:90 об.% со скоростью 1 мл/мин на колонках размерами 100×3 мм. Сорбент, модифицированный таурином (3-глицидоксипропилтриэтоксисилан в качестве линкера), показал лучшую экспрессность и селективность по отношению к 7 водорастворимым витаминам: разделение возможно менее чем за 6 минут с эффективностью до 30 000 тт/м.

Показана широкая применимость синтезированных сорбентов к анализу реальных объектов на примере определения сахаров в сладких и алкогольных напитках, мёде, аминокислот в спортивном питании.

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





Исследование разделения самария и неодима при помощи экстракции с применением ТБФ
Колесникова Е.А.

Студент, 5 курс специалитета

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Инженерная школа ядерных технологий, Томск, Россия*

E-mail: eak76@tpu.ru

Самарий и неодим являются редкоземельными элементами и принадлежат к одной группе лантаноидов в периодической системе. Определение изотопных отношений исследуемых элементов даже при возможностях современного аналитического оборудования не представляется возможным без предварительной подготовки образцов, а именно – выделение в чистом виде анализируемых элементов. Вследствие близости свойств неодима и самария их разделение является сложной задачей.

Экстракция - это метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами с условием преобладания его в одной из фаз. В промышленной практике разделение редкоземельных элементов осуществляется экстракцией ТБФ из азотнокислых растворов, содержащих нитраты редкоземельных элементов.

В рамках данной работы было проведено экстракционное разделение самария и неодима из техногенных отходов, содержащих в своем составе Nd, Sm, Co, Fe. Экстракция была проведена двумя способами: с высаливателем $Al(NO_3)_3$ и без высаливателя.

В результате проведения анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре был сделан вывод о эффективности экстракционного разделения с применением ТБФ для пары элементов Nd-Sm.

Литература

1. Поляков, Е. Г. *Металлургия редкоземельных металлов : учебное пособие для вузов / Е. Г. Поляков, А. В. Нечаев, А. В. Смирнов. — 2-е изд., стер. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 501 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-12813-0. — Текст : электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/448346> (дата обращения: 03.12.2020).*





Определение антибиотиков в продуктах питания и поверхностных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Кононенко Д.А.¹, Угаров Д.А.²

¹ Студент, 3 курс бакалавриата

Алтайский государственный университет,

Институт химии и химико-фармацевтических технологий, Барнаул, Россия

² Институт водных и экологических проблем,

Сибирское отделение РАН, Барнаул, Россия

E-mail: tatiyana1234560@gmail.com

В настоящее время актуальна проблема загрязнения окружающей среды, в том числе поверхностных вод, лекарственными препаратами [1]. Основными источниками загрязнения являются различные фармацевтические предприятия, бытовые и промышленные сточные воды, медицинские и ветеринарные отходы, а также животноводство [2]. Одна из групп лекарственных препаратов – антибиотики, которые применяют в растениеводстве и ветеринарии в качестве гербицидов, инсектицидов, стимуляторов роста растений и животных, лечебных средств при терапии [3]. Применение антибиотиков в животноводстве и растениеводстве приводит к ряду негативных последствий, как для животных, так и для человека. При превышении максимально допустимых норм суточного поступления антибиотиков с кормом, они попадают в пищевые продукты и их выявляют в 15–20 процентах всей продукции животного происхождения [4].

Цель данной работы - оценка изученности содержания антибиотиков в продукции животного происхождения и природных водах с использованием различных количественных методов их определения и извлечения.

К распространённым методам определения антибиотиков относятся: высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), тонкослойная хроматография, капельный электрофорез, иммуноферментный и микробиологический методы. Наиболее перспективным направлением оптимизации качественного и количественного определения антибиотиков является ВЭЖХ [5]. Данный метод основан на экстракции антибиотиков из пробы продукта, очистке экстракта и определении антибиотиков в экстракте. Качественный анализ – по соответствию времени удерживания анализируемого вещества на хроматографе стандартному образцу определяемого антибиотика, также по наличию и соотношению характерных анализируемому веществу ионов, а количественный – по площади пика соответствующего вещества [6].

Литература

1. Баренбойм Г. М., Чиганова М. А. Загрязнение природных вод лекарствами. М.: Наука, 2015. 283 с.
2. Лыков И. Н. Фармацевтическое загрязнение окружающей среды // Проблемы региональной экологии. 2020, №3. С. 23-27.
3. Акименко Ю.В., Казеев К.Ш., Колесников С.И., Мазанко М.С. Экологические последствия загрязнения почв антибиотиками // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013, Т. 15, № 3 (4), С 1196-1199.
4. Татарникова Н.А., Мауль О.Г. Антибиотики в пищевых продуктах // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2014, № 5(49). С. 208-211.
5. Гуревич П.А., Галяутдинова Г. Г., Босяков В. И., Егоров В. И., Сайфутдинов А.М. Флуориметрическое определение методом ВЭЖХ антибиотика цинкбацитрацина с предколоночной дериватизацией ортофталевым альдегидом его производного в присутствии присутствии меркаптоэтанола // Вестник технологического университета. 2019, Т.22, №2. С.10-14.
6. Сатюкова Л.П., Голубев А.А., Селенгинская С.С., Шубина Е.Г., Грудев А.И. Методы определения антибиотиков в пищевых продуктах // Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. 2020, №3(35). С. 384-391.





Масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой метод определения целевых элементов в оксиде церия

Короткова Н.А.

Аспирант, 2 курс аспирантуры

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова,

Москва, Россия

E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru

Уникальные физические и химические свойства редкоземельных металлов (РЗМ) способствуют их широкому применению в производстве современных материалов. Одним из важнейших материалов на основе РЗМ является оксид церия, который широко применяется при производстве катализаторов и сцинтилляционных материалов, а также магнитных и люминесцентных материалов [1]. Применение оксида церия во многом зависит от степени его чистоты, так как присутствие примесей негативно влияет на структуру и свойства конечного продукта. Так, например, для получения люминесцентных материалов высокого качества содержание основного вещества в CeO_2 должно составлять не менее 99,99 %, при этом уровень примесей не должен превышать: редкоземельных примесей (Fe, Ni, Cr, Co, Cu, V, Mn) не более $5 \cdot 10^{-5}$ % масс.; редкоземельных примесей ($\Sigma \text{РЗМ}$) не более $1 \cdot 10^{-2}$ % масс., в том числе Pr, Nd, Sm, Er, Tb не более $1 \cdot 10^{-3}$ % масс. В связи с этим необходим чувствительный, многоэлементный и селективный метод анализа. Таким перспективным методом для определения примесей в материалах на основе РЗМ является масс-спектральный метод анализа.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) позволяет одновременно определять до 70 элементов, обладает высокой чувствительностью (до 10^{-7} % масс.) и широким линейным диапазоном определяемых концентраций (до 8-9 порядка). Основными ограничениями метода являются полиатомные интерференции и матричный эффект [2].

Целью данной работы является исследование аналитических возможностей прямого (без применения методов отделения и концентрирования) определения целевых аналитов в чистом оксиде церия.

В рамках данной работы представлены результаты эксперимента по выбору условий анализа, в ходе которых варьировались такие параметры, как скорость распылительного потока, глубина плазмоотбора, потенциал на линзе-экстракторе, скорость подачи образца и массы изотопов. Исследовано влияние на интенсивность сигналов аналитов матричного элемента, спектральных и полиатомных интерференций. Рассчитаны пределы определения для аналитов по 3S-критерию. Выполнен ИСП-МС анализ образцов чистого оксида церия. Для контроля правильности проведено сопоставление полученных результатов с результатами метода искровой масс-спектрометрии и аттестованными значениями стандартных образцов.

Литература

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. // *Geoscience Frontiers*. 2019, vol. 10, p. 1286-1303.
2. Adrian A. Ammann Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. // *JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY*. 2007, vol. 42, p. 419-427.





Исследование процессов ионизации летучих органических соединений в импульсном тлеющем разряде с времяпролетным детектированием ионов

Кравцов Д.В.,¹ Ганеев А.А.,² Губаль А.Р.¹

Студент, 2 курс магистратуры

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

²Научно-клинический центр токсикологии им. С.Н.Голикова, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: kravden97@yandex.ru

Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом традиционно применяется для элементного и изотопного анализа твердых проб. Однако было показано, что данный метод может применяться для определения летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе. Ионизация в импульсном тлеющем разряде позволяет уменьшить фрагментацию молекул по сравнению с ионизацией электронным ударом, при этом появляются новые механизмы, приводящие к образованию ассоциатов, что открывает новые возможности для идентификации и определения содержания ЛОС [1].

В ходе данного исследования были изучены масс-спектры ряда органических соединений (углеводороды, спирты, ароматические соединения и карбоновые кислоты) с использованием времяпролетного масс-спектрометра Люмас-30 с импульсным тлеющим разрядом. В качестве катода использовался полый медный катод. Были разработаны подходы к определению ЛОС в воздухе и оптимизированы параметры измерения: давление, задержка выталкивающего импульса, длительность и период разрядного импульса. При исследовании спиртов было обнаружено образование компонент MN_2^+ , которые можно применять при определении данных молекул (рисунок 1).

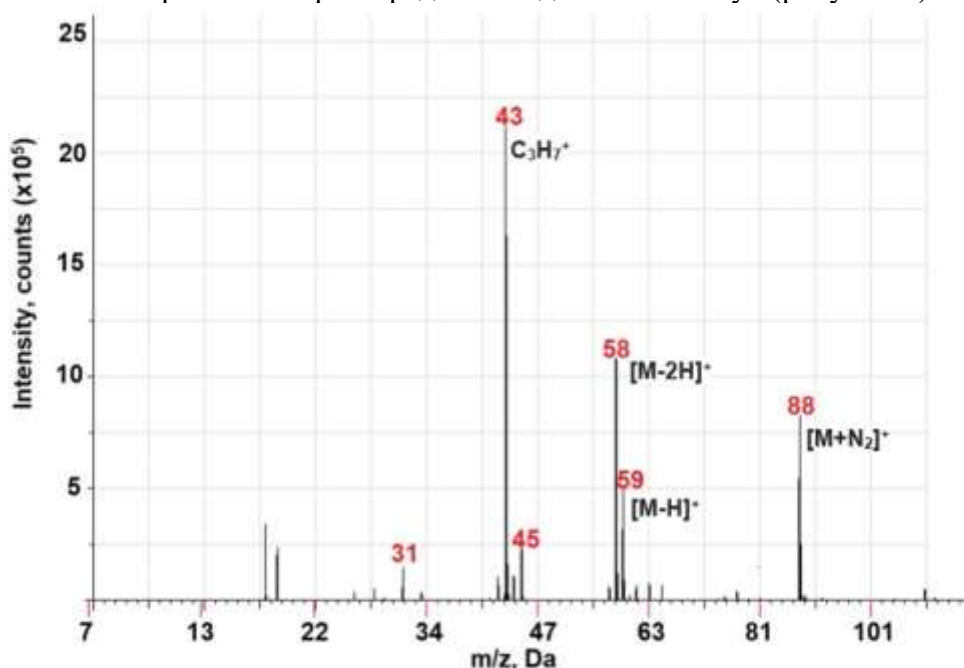


Рисунок 1. Участок масс-спектра пропанола-1. М-обозначение молекулы пропанола-1.

Литература

1. Anna Gubal, Victoria Chuchina, Natalya Ivanenko, Rong Qian, Nikolay Solovyev, Alexander Ganeev. Microsecond pulsed glow discharge in copper hollow cathode reveals a new approach to ionization and determination of volatile organic compounds // Spectrochimica Acta Part B. 2020, 173, 105986.





Использование соединений на основе имидазолиевого катиона в качестве модификаторов электрофоретических систем

Кравченко А.В.,¹ Колобова Е.А.,^{1,2}

Аспирант, 2 год обучения

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург

² ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины имени А.М. Никифорова» МЧС России, Санкт-Петербург
E-mail: kravchenko161216@gmail.com

В последние годы среди исследований в области капиллярного электрофореза растет интерес к применению модификаторов, что позволяет преодолеть ограничения данного метода: сорбция основных аналитов на стенках кварцевого капилляра и невозможность разделения незаряженных молекул в режиме капиллярного зонного электрофореза, а наличие специфических взаимодействий между аналитами и модификатором способствует росту селективности их разделения и реализации внутрикапиллярного концентрирования. Роль таких модификаторов могут выполнить имидазолиевые ионные жидкости (ИЖ), к преимуществам которых относят наличие в составе их молекул ароматической системы, что обеспечивает дополнительное π - π взаимодействия с определяемыми соединениями, электрохимическую стабильность, широкий диапазон температур жидкого агрегатного состояния и др.

В рамках данной работы обсуждаются подходы к формированию ковалентных и динамических покрытий, а также достоинства и ограничения имидазолиевых ионных жидкостей и производных на основе имидазолиевого катиона в качестве модификаторов электрофоретических систем.

Показано, что введение модификатора в фоновый электролит и формирование таким образом динамических покрытий и/или псевдостационарных фаз является простым и экспрессным способом предотвращения сорбции основных аналитов и увеличения селективности разделения. При этом такой подход характеризуется меньшей воспроизводимостью по сравнению с ковалентными покрытиями, где модификатор ковалентно привит к внутренним стенкам кварцевого капилляра. Кроме того, нами было показано, что внутрикапиллярное концентрирование с использованием ковалентных покрытий на основе имидазолиевого катиона позволяет достигать низких пределов обнаружения биогенных аминов (до 0.6 нг/мл) [1], обеспечивающих их определение в биологических жидкостях с высокой эффективностью.

Обсуждаются сравнительные оценочные характеристики при формировании динамических и ковалентных покрытий, а также псевдостационарных фаз на основе ИЖ с различными заместителями при имидазолиевом катионе (бутил-, октил-, β -циклодекстрин, гидроксипропил- β -циклодекстрин) при электрофоретическом разделении биологически активных аналитов с реализацией режимов зонного капиллярного электрофореза и мицеллярной электрокинетической хроматографии, а также капиллярной электрохроматографии. В случае модификаторов с хиральными селекторами (циклодекстрины) выявлена возможность хирального разделения нестероидных лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370 с использованием оборудования Ресурсного Центра «Методы анализа состава вещества» Научного Парка СПбГУ. Авторы также выражают благодарность научному руководителю группы – Карцовой Анне Алексеевне.

Литература

1. Kolobova, E., Kartsova, L., Kravchenko, A., Bessonova, E. Imidazolium ionic liquids as dynamic and covalent modifiers of electrophoretic systems for determination of catecholamines // Talanta. 2018, V. 188. p 183-191.





Технологическое исследование трех живописных произведений Константина Кузнецова спектроскопическими методами анализа

Кротова А.А., Юрьева Т.В., Писарева С.А.

Младший научный сотрудник

Государственный научно-исследовательский институт реставрации, Москва, Россия

E-mail: alinakrotova.msu@gmail.com

Исследование материалов, использованных для создания художественного произведения, зачастую является необходимым для успешной реставрации и сохранения картины. Знания о пигментном составе, связующих веществах и природе волокон холста позволяют реставратору выбрать нужные материалы и методики для сохранения произведения искусства. Более того, изучение состава использованных красок может установить технологию живописи конкретного художника. Например о том, какие пигменты он смешивал, чтобы добиться определенного цвета, или как грунтовал холсты. В последнее время художественные эксперты при атрибуции произведения все чаще обращаются к физико-химическим исследованиям, с помощью которых можно установить время создания предмета искусства, опираясь на опыт и знания о времени начала использования материалов, применявшихся в живописи определенного периода. [1].

В представленной работе исследованы материалы трех живописных произведений Константина Кузнецова, принадлежащих фонду, названному его именем. А именно: картины «Сена. Трокадеро» и «Нотр-Дам», написанные в двадцатые годы XX века, а также декоративная ширма с росписью на темы оперы К. Дебюсси «Пеллеас и Мелизанда».

Микропробы красочного слоя, отобранные с холстов, анализировали методами поляризационной микроскопии, инфракрасной-микроскопии нарушенного полного внутреннего отражения с преобразованием Фурье (НПВО ИК-микроскопии) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Идентификацию пигментов производили методом поляризационной микроскопии по морфологии и оптическим свойствам кристаллов пигментов, затем подтверждали данными об элементном составе проб, полученными ЭДРС. Наполнители красок и связующее определяли методом НПВО ИК-микроскопии по характерным полосам поглощения инфракрасного излучения в области $4000-600\text{ см}^{-1}$.

При сопоставлении результатов анализа, мы сделали выводы о качественном составе материалов исследованных памятников искусства. В красочных слоях исследованных художественных произведений удалось идентифицировать свинцовые и свинцово-цинковые белила, швейнфутскую и изумрудную зеленые, искусственный ультрамарин, желтую охру, цинковую и хромовую желтые, сажу, а также мел, барит и каолинит. В качестве связующего красок автор использовал высыхающее растительное масло.

Результаты работы использованы для выбора материалов и методик реставрации живописных произведений, которые затем были представлены на открывшейся в начале этого года выставке в Государственной Третьяковской Галерее «Константин Кузнецов. Париж, Бретань, Нормандия». Помимо применимости в реставрации, данные о материалах, которые использовал художник для создания исследованных произведений, могут быть использованы при выявлении поддельных работ Константина Кузнецова.

Литература

1. Ю.Гренберг, С.Писарева. Масляные краски XX века и экспертиза произведений живописи. Состав, открытие, коммерческое производство и исследование красок. М., 2010.) Санкт-Петербург, «Планета музыки», 2-е издание 2017.



**Сорбционно-спектрометрическое определение рутина в водных растворах****Кузнецов Д.А.¹, Блинчикова К.А.²**¹Студент 1 курса бакалавриат¹Московского политехнического университета (филиал г. Электросталь) г.

Электросталь, Россия

²Ученица 11^а МОУ лицей №7, г. Электросталь, РоссияE-mail: danka112002@mail.ru

Природные антиоксиданты фенольного типа (ПАФ), применяемые для приготовления лекарственных препаратов, рассматриваются как новые загрязнители окружающей среды [1]. ПАФ способны при взаимодействии друг с другом, даже при микроконцентрациях, усиливать кумулятивный и синергетический эффект. При определении ПАФ в очищенных сточных водах необходимо предварительное концентрирование с использованием адсорбционных методов.

Целью настоящего исследования – разработка сорбционно-спектрометрической методики определения ПАФ в водных растворах.

Объект исследования: рутин (кверцетин-3-О-рутинозид) соединение полифенольной природы с Р-витаминной активностью, второй класс опасности, ПДК в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м³.

Сорбцию рутина из водных растворов осуществляли промышленным активным углем МеКС (косточковый активный уголь) полученный на НПО «Неорганика» г. Электросталь. Сорбцию рутина из водных растворов активным углем МеКС в статических условиях на смесителе типа Vortex осуществляли по методиками, описанным в [2,3].

Экспериментально получено, что время достижения сорбционного равновесия рутина – 3 мин, степень сорбции – 95 %, изотермы подтверждают физическую сорбцию на активном угле МеКС.

Разработана сорбционно-спектрометрическая методика определения рутина в очищенных сточных водах фармацевтических предприятий: анализируемый водный раствор (мл) и активированный уголь МеКС (г) в соотношении (4:0,0025) помещают в центрифужную пробирку и перемешивают на смесителе Vortex в течение 3 мин, затем отделяют активированный уголь, помещают в колонку и десорбируют эффективным элюентом.

Полученный элюат анализируют на спектрофотометре UNICO, модель 2800, аналитическая длина волны 361 нм; продолжительность единичного анализа 120 мин, суммарная погрешность определения не превышает 10 %.

Литература

1. Kuzar G.Z., Fu J., Lazaridis N.K. et al. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials//Journal of molecular liquids, 2015, №209, P.87-93
2. Подолина Е.А., Ханина М.А., Мухин В.М., Рудаков О.Б., Небольсин А.Е., Козлов А.Т. Сорбция рутина и танина на активном угле БАУ-А//Сорбционные и хроматографические процессы. 2018, Т.18, №6, С.905-913
3. Подолина Е.А., Ханина М.А., Мухин В.М., Лежнина М.Г., Кузнецова Ю.А., Небольсин А.Е. Сорбция коричной и гидроксикоричных (кофейной и хлорогеновой) кислот, таксифолина и умбеллиферона на активном угле БАУ-А//Сорбционные и хроматографические процессы. 2020, Т.20, №2, С.240-248.





Рентгенофлуоресцентный анализ титан-циркониевых песков россыпного месторождения Ставропольского края

Куминова Я.В.

*Ассистент кафедры сертификации и аналитического контроля
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

E-mail: kuminova.yv@misis.ru

Стратегической задачей современности является поиск и разработка новых месторождений, содержащих титан и цирконий [1]. Получение оперативной информации о разных участках титан-циркониевого россыпного месторождения обуславливает необходимость применения в контейнерных лабораториях экспрессных методов анализа. В настоящее время для анализа подобных объектов применяется рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) в модификации, предполагающей построение градуировочных характеристик с использованием стандартных образцов состава. Значительное различие элементного состава образцов на разных участках затрудняет проведение анализа с использованием градуировочных характеристик ввиду сложности подбора адекватных стандартных образцов.

В работе исследована возможность применения рентгенофлуоресцентного анализа с использованием метода фундаментальных параметров для экспрессного анализа титан-циркониевых песков. Подготовка проб к анализу проводилась посредством измельчения образцов в вибромельнице Herzog HM100 для обеспечения необходимой однородности материала и качества поверхности излучателя [2]. Размолотые пробы прессовались на основу из борной кислоты с использованием гидравлического пресса (усилие прессования 200 кН, время удержания усилия 10 с). Анализ с использованием метода фундаментальных параметров проводился на волнодисперсионном рентгеновском спектрометре ARL 9900 Workstation (время набора данных – 12 с, время измерения фона – 12 с). Массовые коэффициенты ослабления пробой первичного и флуоресцентного излучения [3] были рассчитаны с помощью программного обеспечения UniQuant. Одновременно был проведен рентгенофлуоресцентный анализ этих же образцов в модификации «внешнего стандарта» по аттестованной методике на спектрометре с волновой дисперсией Axios Advanced Pro (время набора данных – 16 с, время измерения фона – 10 с). Для построения градуировочных характеристик использовались стандартные образцы горных пород и руд (СГ-1А, СГХ-1, СГД-1А).

По полученным результатам выявлено, что в исследуемых образцах содержится Ti 0,5-4 % масс. и Zr 0,05-1 % масс. Показано, что результаты анализа, полученные методиками внешнего стандарта и фундаментальных параметров, хорошо согласуются между собой, а рассчитанные показатели точности при обоих подходах удовлетворяют требованиям аттестованной методики.

Литература

1. Чефранова А.В., Лаломов А.В., Борисовский С.Б. и др. Геохимические особенности типоморфных метаморфических минералов Бешпагирского месторождения редкометалльно-титановых россыпей // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015., Т. 1. № 10.
2. Карпов Ю.А., Гимельфарб Ф.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль металлургического производства. М.: ИКЦ Академкнига. 2008.
3. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982.





In-situ генерация пероксида водорода для флуоресцентного определения флавоноидов в присутствии пероксидазы из корней хрена

Куроптева А.Е., Смирнов Е.А., Веселова И.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: alice.kouropteva@mail.ru

Флавоноиды – группа растительных полифенольных соединений, содержащихся в лекарственных растениях, пищевых продуктах и напитках, участвующих в антиоксидантной системе клетки. Они взаимодействуют с гидроксильным (L-O•) и пероксильным (L-OO•) радикалами липидов с образованием феноксидов (радикалов фенолов), которые не участвуют в распространении окислительного стресса. Помимо антиоксидантных свойств, флавоноиды проявляют множество биологических свойств, таких как противоопухолевое, противовирусное и противовоспалительное действие.

Существует потребность в разработке чувствительных, селективных, но при этом простых, точных и экспрессных (время анализа 10-15 мин) методик определения флавоноидов в растительном сырье, фармацевтических препаратах, биологических объектах. Ранее в нашей лаборатории были предложены флуоресцентные сенсорные системы определения указанных биологически активных веществ, основанные на их пероксидазном окислении.^[1,2] Одним из ключевых недостатков оптических сенсоров с участием пероксидазы является необходимость добавления основного субстрата пероксидазы – H₂O₂ извне, что усложняет сенсорную систему, снижает ее стабильность и воспроизводимость аналитического сигнала.

Целью этой работы была разработка методики in-situ генерации H₂O₂ - за счёт фотокаталитического разложения воды на поверхности наночастиц TiO₂ и выбор оптимальных условий получения флуоресцентного сигнала от сенсорной системы.

В ходе выполнения работы варьировали условия проведения реакции пероксидазного окисления флавоноидов (концентрации субстрата – эпикатехина и кверцетина, наночастиц TiO₂, время УФ облучения при $\lambda_{em} = 366$ нм) in-situ сгенерированными пероксид-радикалами (0.1 М фосфатный буферный раствор, pH 6.5). Появление флуоресцентного сигнала $\lambda = 480-520$ нм (при $\lambda_{ex} = 420$ нм) свидетельствовало о том, что происходит in-situ генерация основного субстрата, который «запускает» реакцию окисления флавоноидов в присутствии пероксидазы.

Зависимость максимума интенсивности флуоресценции продукта окисления эпикатехина $\lambda_{em} = 490$ нм (при $\lambda_{ex} = 420$ нм) от концентрации как субстрата, так и наночастиц TiO₂ линейна, а оптимальное время облучения составило 10 мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 19-03-00901-а).

Литература

1. Барсукова М.Е., Токарева А.И., Буслова Т.С., Малинина Л.И., Веселова И.А., Шеховцова Т.Н. Кинетика окисления флавоноидов в водной и водно-органической средах в присутствии пероксидазы, тирозиназы и гемоглобина. // Прикладная биохим. и микробиол. 2017. Т. 53. № 2. С. 146-154.
2. Veselova I., Malinina L., Barsukova M., Tokareva A., Buslova T., Sokolova L., Pirogov A., Shekhovtsova T. A novel multi-purpose enzymatic system and procedures for the rapid fluorescent determination of flavonoids in herbal pharmaceuticals and plant materials. // Talanta. 2017. V. 171. P. 108–114.





Количественные закономерности электрохимического окисления нуклеиновых кислот: от коротких олигонуклеотидов до высокомолекулярных двунитевых полимеров

Кутдусова Г.Р.,¹ Супрун Е. В.,² Хмелева С.А.,² Радько С.П.²

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича,
Москва, Россия

E-mail: kutdusovagulnaz@yandex.ru

Нуклеиновые кислоты, неся в себе генетическую информацию, являются неотъемлемой частью всех живых организмов и вирусов. В настоящее время нуклеиновые кислоты служат надежными маркерами микробного загрязнения окружающей среды и инфекционных заболеваний человека. Прямое электрохимическое обнаружение продуктов амплификации нуклеиновых кислот перспективно для определения патогенных агентов *in situ*. Однако электрохимическое поведение двунитевых молекул ДНК остается до конца не изученным. Взаимосвязь между электроактивностью нуклеиновых кислот и их молекулярной структурой предстоит установить. Общеизвестно, что ДНК окисляются через остатки азотистых оснований: гуанин, аденин, цитозин и тимин [1, 2]. Однако четкие сигналы окисления всех азотистых оснований были получены только для коротких моно- и олигонуклеотидов. Высокомолекулярные ДНК дают пики окисления остатков гуанина и аденина примерно при 0.7-0.9 В и 0.9-1.2 В (отн. Ag/AgCl) соответственно [1, 2]. Считается, что поскольку азотистые основания находятся внутри двойной спирали ДНК, они становятся труднодоступными для электродных реакций [1]. Известно, что электрохимические сигналы окисления ДНК снижаются с ростом молекулярной массы [2].

Целью данного исследования стало выявление влияния молекулярной массы и структуры на электрохимическую активность нуклеиновых кислот. С помощью циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии на печатных графитовых электродах было исследовано электрохимическое поведение нескольких групп синтетических олигонуклеотидов, различающихся по длине и количеству остатков аденина и гуанина. Также были протестированы препараты ДНК из спермы сельди, семенников лосося и клеток кишечной палочки, отличающиеся структурой и средней молекулярной массой. Установлено, что окисление ДНК происходит за счет остатков аденина и гуанина, а электродные реакции имеют диффузионно-контролируемый механизм. Сигналы окисления остатков гуанина и аденина ДНК исчезают в результате объединения комплементарных олигонуклеотидов в дуплексы. Более того, анализ фракций ДНК спермы сельди показал, что наибольший вклад в суммарный сигнал вносят одонитевые низкомолекулярные фрагменты (<3 кДа). Таким образом, сигналы электроокисления ДНК природного происхождения продуцируются преимущественно низкомолекулярными фрагментами, особенно в случае гетерогенных препаратов [3].

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект №19-14-00247).

Литература

1. Bartlett, P.N (Ed.). Bioelectrochemistry: fundamentals, experimental techniques and applications. Chichester: John Wiley & Sons. 2008.
2. Brabec, V., Koudelka, J. Oxidation of deoxyribonucleic acid at carbon electrodes. The effect of the quality of the deoxyribonucleic acid sample // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1980, №116. p.793-805.
3. Suprun, E.V., Kutdusova, G.R., Khmeleva, S.A., Radko, S.P. Towards deeper understanding of DNA electrochemical oxidation on carbon electrodes // Electrochemistry Communications. 2021, №124. 106947.



**Использование координационных взаимодействий в гидрофильной хроматографии****Лантев А.Ю.***Аспирант 1-го г/о**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: andrey.u.l@mail.ru*

В последние годы режим гидрофильной хроматографии широко применяется для решения различных аналитических задач по разделению и определению полярных и ионных гидрофильных соединений, таких как биологически активные вещества и токсичные соединения. Получение новых стационарных фаз для гидрофильной хроматографии является перспективным направлением для улучшения эффективности и селективности определения различных полярных молекул, органических и неорганических анионов, структурных или оптических изомеров. Широко используемые типы стационарных фаз для гидрофильной хроматографии являются: немодифицированный силикагель, силикагель модифицированный с амино-, диольными, амидными или цвиттер-ионными группами [1]. Однако в гидрофильной хроматографии не были изучены координационные взаимодействия в хроматографических системах на основе комплексообразующих сорбентов, применяемых в лигандообменной хроматографии, поэтому актуально изучение возможности и особенностей удерживания различных полярных веществ с помощью таких сорбентов.

В данной работе изучали хроматографическое поведение моно-, ди-, и трисахаридов на колонке с комплексообразующим сорбентом на основе силикагеля с привитыми группами иминодиуксусной кислоты без добавления ионов металла при различных соотношениях ацетонитрил - вода в подвижной фазе. Для разделения моно-, ди-, и трисахаридов была выбрана подвижная фаза состава 20:80 об.% вода: ацетонитрил, обеспечивающая высокую эффективность и хорошую селективность разделения.

Проведено разделение модельной смеси пяти сахаров на колонке размерами 250×4 мм. Сорбент показал высокую эффективность (до 33000 тт/м) и экспрессность разделения пяти углеводов (рамноза, глюкоза, сахароза, лактоза, мальтотриоза): время анализа составило менее 8 минут в режиме изократического элюирования подвижной фазой состава 20:80 об.% вода: ацетонитрил с рефрактометрическим детектированием.

Литература

1. Jandera P., Janas P.: Recent advances in stationary phases and understanding of retention in hydrophilic interaction chromatography. A review// *Analytica chimica acta*. 2017, №967. p. 12-32.



**Углеродные квантовые точки: синтез и применение в поляризационном флуоресцентном иммуноанализе для определения аминокликозидов****Ларина М.Ю., Фарафонова О.В., Ермолаева Т.Н.**

Аспирант, 1 курс аспирантуры

Лунецкий государственный технический университет

Лунецк, Россия

E-mail: larinamariya96@yandex.ru

Метод поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) считается самым производительным иммунохимическим методом. Чувствительность определения различных биологически активных соединений существенно зависит от физико-химических свойств флуоресцентных меток, используемых для синтеза трейсеров, в качестве которых, как правило, применяют органические флуорофоры. Углеродные квантовые точки (УКТ) уже положительно зарекомендовали себя как эффективные флуоресцентные метки с уникальными оптическими свойствами, высокой гидрофильностью и развитой функциональной поверхностью в иммуно- и биосенсорике, иммунохроматографическом и иммуноферментном методах анализа. Однако в поляризационном флуоресцентном иммуноанализе УКТ ранее не применялись.

Изучены условия синтеза и применения УКТ в ПФИА для определения аминокликозидных антибиотиков – гентамицина (ГЕНТ), стрептомицина (СТР) и амикацина (АМИК). Приведены методики синтеза УКТ: путем ультразвукового диспергирования многослойных углеродных нанотрубок в смеси HNO_3 и H_2SO_4 , взятых в соотношении 1:3 (УКТ-1), а также микроволнового разложения фолиевой кислоты (УКТ-2) в этанольном растворе триэтилендиамина или нитропроизводного антрацена (УКТ-3) в этаноле. Методами флуориметрии, спектрофотометрии, ИК-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучено влияние природы и концентрации исходных веществ и материалов, а также условий синтеза на размер и оптические свойства УКТ.

Образец	$\lambda_{\text{Ex(UV)max}}$, нм	$\lambda_{\text{Ex(VIS)max}}$, нм	λ_{Em} , нм	$\Delta\delta\lambda$, нм	QY, %
УКТ	нм	нм			
УКТ-1	215	490	515	35	54
УКТ-2	260	425	525	70	32
УКТ-3	230	400	535	70	39

Интенсивность флуоресценции для УКТ-1, УКТ-3 постоянна в интервале pH 6-10, для УКТ-2 в интервале pH 2-7. Методом ИК-спектроскопии установлено присутствие на поверхности УКТ различных функциональных групп: COOH ; NH_2 ; OH ; $\text{N}=\text{C}=\text{S}$; NO_2 , что свидетельствует о возможности образования прочных связей с определяемыми антибиотиками при синтезе трейсеров. Методом АСМ показано, что УКТ-1 представляют собой наносферы, а УКТ-2 и УКТ-3 имеют эллиптическую форму. Размер отдельных частиц УКТ-1, УКТ-2, и УКТ-3 составляет $2,7 \pm 0,2$; $5,8 \pm 0,6$ и $4,0 \pm 0,5$ соответственно.

Разработаны методики определения ГЕНТ, СТР и АМИК методом ПФИА с применением трейсеров, меченных УКТ-1, УКТ-2, УКТ-3 и флуорофором флуоресцеинизотиоционатом (ФИТЦ). Измерение поляризации флуоресценции (ПФ) проводили на флуориметре TDx («Abbott», США) при $\lambda_{\text{Ex}}=485$ нм и $\lambda_{\text{Em}}=525-550$ нм. Предел обнаружения ГЕНТ, СТР и АМИК с трейсерами, мечеными УКТ-1, УКТ-2 и УКТ-3 составляет (нг/мл) 20; 4 и 3 (мечеными ФИТЦ (нг/мл) 25; 5 и 10); а диапазон определяемых содержаний (нг/мл) - 50-3000; 7-3000 и 10-3000, соответственно.

Разработанные методики апробированы при определении гентамицина, стрептомицина и амикацина в молоке и мясе.

Работа выполнена при поддержке ФСИ в рамках программы «УМНИК» по договору № 15566ГУ/2020.





Коррозионное воздействие дифенильной смеси на металлические конструкционные материалы: медь, припой, латунь, сталь, чугун, алюминий

Ларионова О.

Студент, 5 курс специалитета

Тверской государственный университет,

химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: larionova.olya@inbox.ru

Дифенильная смесь (дифил) – эвтектическая азеотропная смесь дифенилоксида (73 %) и дифенила (27%). Данная смесь используется как высокотемпературный органический теплоноситель (ВОТ), так как отличается хорошими физико-химическими показателями: низкой вязкостью, высокой плотностью (по сравнению с гидрогенизированными терфенилами), широким рабочим диапазоном температур, не ядовита и т. д. Теплоноситель был изобретен в начале в XX века [1]. В настоящее время производством дифила занимаются такие известные предприятия, как Dow Chemical Company (США), НПК «Полиэстер» (Россия) и др.

Целью работы было исследование коррозионного воздействия ВОТ на образцы металлов. По ГОСТу ISO 2160-2013 и ГОСТу 32329-2013 определяется коррозионное воздействие высокотемпературных жидкостей только на медную пластинку, поэтому было решено взять за основу ГОСТ 28084-89 и изменить условия эксперимента под высокотемпературные жидкости.

Суть эксперимента: в испытываемую жидкость (дифенильную смесь) были помещены образцы металлов, определенной массы и определенных размеров, выдержаны при заданной температуре (170 °С) установленное количество времени (14 суток), после этого образцы металлов были промыты и взвешены. Затем был произведен сравнительный анализ внешнего вида образцов до и после эксперимента, вычислено коррозионное воздействие с помощью имеющихся данных [2].

Таблица. Данные эксперимента «Коррозионное воздействие»

Время начала эксперимента		21.10.2020, 15:00				
Время завершения эксперимента		04.11.2020, 15:00				
Количество суток		14,00				
Образец металла	m _{до} , Г	m _{после} , Г	Длина l, мм	Ширина a, мм	Толщина b, мм	Коррозионное воздействие γ, г/(м ² *сут)
Медь	14,7678	14,7651	49,45	25,05	1,45	0,071601
Припой	29,0253	29,0156	56,55	23,6	2,6	0,224521
Латунь	14,1688	14,1679	50	24,85	1,45	0,023791
Сталь	12,6488	12,6482	50,35	26,75	1,3	0,014808
Чугун	36,0829	36,0823	54,4	27,15	3,8	0,011992
Алюминий	8,4921	8,4914	49,2	25,15	2,8	0,017294

По ГОСТу 28084-89 коррозионные потери для припоя не должны превышать 0,2 г/(м²*сут), для остальных металлов – 0,1 г/(м²*сут). Учитывая эти значения, можно предположить, что дифенильная смесь безопасна для данных металлов.

Литература

1. Четкин А. В. Высокотемпературные теплоносители. М.: «Энергия», 1971.
2. ГОСТ 28084–89. Жидкости охлаждающие низкотемпературные. Общие технические условия. – Введен впервые; введ. 01.07.1990. – М.: Стандартинформ, 2007. – 16 с.





Совместное вольтамперометрическое определение кортизола и мелатонина на электроде, модифицированном композитом на основе нафiona и биметаллической системы золото-палладий

Лексина Ю.А., Салыхова К.Р., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

Преподаватель

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

E-mail: leksina_yulia@mail.ru

Мелатонин и кортизол клинически важны для диагностики расстройств сна и настроения. Мелатонин, гормон, в первую очередь секретлируемый шишковидной железой, имеет клиническое значение для диагностики нарушений сна и настроения и влияет на циркадный ритм и многие другие физиологические функции. Мелатонин функционирует как циркадный кардиостимулятор, который синхронизирует внутреннюю гормональную среду с циклом свет-темнота внешней среды. Он является хорошим биомаркером циркадной дисрегуляции, поэтому часто используется в исследованиях для оценки уровня циркадных нарушений в результате ночной или сменной работы.

Кортизол, стероидный гормон, секретлируемый надпочечниками, связан с физическим и эмоциональным стрессом, а также с циркадным ритмом. Нарушение циркадного ритма может иметь множество возможных последствий для здоровья. Лабораторные исследования показали, что отсутствие синхронизации циркадных ритмов, измеряемых по сну и высвобождению кортизола, может вызвать преддиабетические изменения. Кортизол вырабатывается в надпочечниках и является основным маркером активации оси гипоталамус-гипофиз-надпочечники, которая играет центральную роль в гомеостатических процессах, и обычно считается, что отражает попытки приспособиться к ежедневному давлению и радостям и является одной из основных реакций организма на физиологический стресс. Кортизол используется в качестве биомаркера во многих исследованиях физиологического стресса. Кортизол является хорошим маркером суточного ритма.

Разработка новых ХМЭ для чувствительного и селективного определения рассматриваемых в данной работе гормонов - кортизола и мелатонина, является актуальной задачей.

В данной работе изучена возможность вольтамперометрического определения кортизола и мелатонина на углеродных планарных электродах (ПЭ), модифицированных частицами биметаллической системы Au-Pd и оценено улучшение каталитического отклика Au-Pd-ПЭ после нанесения на его поверхность (НФ- Au-Pd-ПЭ).

На вольтамперограммах окисления мелатонина на Au-Pd-ПЭ близость значений потенциалов пиков двух веществ затрудняет их совместное определение в смеси. Поэтому показана возможность использования катионообменной пленки из нафiona для концентрирования кортизола и мелатонина, молекулы которых находятся в протонированном состоянии в кислых средах. Максимальный ток фиксируется при процентном содержании НФ, равном 0.75%. Использование композита из частиц биметалла, покрытых НФ-пленкой, приводит к изменению вида циклических вольтамперограмм, наблюдается разделение пиков отдельных веществ – мелатонина и кортизола, и большее значение каталитического тока. Разность потенциалов пиков окисления этих соединений составляет 400 мВ.

Градуировочные графики в билогарифмических координатах линейны в диапазоне концентраций от 1×10^{-9} до 5×10^{-3} М для кортизола и от 1×10^{-11} до 1×10^{-5} М для мелатонина.

Разработанный способ отличается простотой и невысокой стоимостью и может быть использован для совместного определения кортизола и мелатонина в биологических жидкостях.





Хроматографические свойства широкопористого цеолита 13X

Лузанова В.Д.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: viktorialuzanova.1998@gmail.com

Цеолиты - природные и синтетические кристаллические алюмосиликаты, структура которых образована тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами. Особенности структуры цеолитов определяют их свойства, в том числе молекулярно-ситовые, адсорбционные и ионообменные. Строго определенный размер пор цеолитов приводит к очень высокой адсорбционной способности, позволяющей захватывать молекулы низкомолекулярных соединений и ионы при контакте с такими адсорбентами. При этом адсорбционная способность микропористых сорбентов зависит от кинетических диаметров сорбатов, что способствует высокоселективному разделению последних. Благодаря этому применение цеолитов в качестве неподвижных фаз является перспективным направлением в колоночной хроматографии.

На сегодняшний день известно применение цеолитов в качестве сорбентов в газо-адсорбционной хроматографии. В жидкостной колоночной хроматографии известны лишь единичные случаи использования сорбционных материалов на основе цеолитов [1,2]. Представляет особый интерес изучение хроматографических свойств широкопористых цеолитов в качестве неподвижных фаз для ВЭЖХ.

В качестве потенциальных сорбентов для использования в ВЭЖХ были рассмотрены фожазиты cbv-720 (Zeolyst, $d_{\text{пор}} = 0,7$ нм; $S_{\text{уд}} = 780$ м²/г) и Ц-202-98 13X (ВНИИ НП, $d_{\text{пор}} = 0,7$ нм, $S_{\text{уд}} = 618$ м²/г), а также цеолит марки Zeosorb 10X (VEB Berlin Chemie). Данные сорбенты охарактеризованы с использованием методов рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота (ВЕТ), рентгенофлуоресцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

В работе использовали колонку с сорбентом Ц-202-98 13X длиной 25 см и диаметром 4,6 мм, заполненную частицами сорбента 13X с размером 5 мкм. В условиях ВЭЖХ было изучено хроматографическое удерживание нормальных алканов C₅-C₁₆ и алкилбензолов с использованием метанола, изопропанола и гексана в качестве элюентов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00584а).

Литература

1. Denayer, J.F.M. Chromatographic Liquid Phase Separation of n-Alkane Mixtures Using Zeolites // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004, Vol. 154. p. 1944–1949.
2. Dumont, P.J. Silicalite as a Stationary Phase for HPLC // J. High Resol. Chromatogr. 1996, Vol. 19. p. 691–695.





Изучение аминокислотного метаболизма при заболевании печени на примере клеточной модели *in vitro* методом капиллярного электрофореза с использованием добавок Cu^{2+} и гидроксипропил- β -циклодекстрина в качестве модификаторов

Макеева Д.В., Москвичев Д.О.

ассистент

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dasha.dzema@gmail.com

В настоящее время зафиксирован рост заболеваний, сопровождающихся метаболическим синдромом, включая неалкогольную жировую болезнь печени (НАЖБП), сопровождаемую избыточным накоплением жира в гепатоцитах. Несмотря на то, что прогрессирование НАЖБП при отсутствии надлежащей терапии может привести к летальному исходу, патогенез этого заболевания до конца не выяснен. Изучение аминокислотного метаболизма заболевания при анализе сывороток крови больных или культуральных сред при моделировании болезни *in vitro* является актуальной задачей, решение которой могло бы внести ясность в патогенез НАЖБП. При этом, определение аминокислот в таких многокомпонентных и сложных системах, как культуральные среды и сыворотки крови зачастую затруднено из-за множества сопутствующих компонентов.

Данное исследование посвящено разработке методики селективного определения аминокислот и молочной кислоты методом капиллярного электрофореза (КЭ) с введением ионов двухвалентной меди и производных β -циклодекстринов в фоновый электролит. (ФЭ) и применению предлагаемого подхода при изучении аминокислотного метаболизма с использованием клеточной модели НАЖБП *in vitro*. Данный метод позволяет селективно определять соединения, молекулы которых содержат две донорные группы в α -положении относительно друг друга. При этом большинство компонентов, не содержащих данные группировки детектироваться не будут, что является основным преимуществом данного подхода при анализе культуральных сред и сывороток крови. Проведена оценка влияния производных β -ЦД на эффективность и селективность разделения аминокислот. Установлено, что 2-гидроксипропил- β -ЦД позволяет добиться максимальной селективности при разделении ароматических α -аминокислот. Дальнейшая оптимизация условий электрофоретического разделения включала варьирование pH и концентрации ФЭ, а также содержание ионов Cu^{2+} . Разработанная методика характеризуется широким линейным диапазоном и позволяет определять 19 аминокислот и молочную кислоту с низкими пределами обнаружения (1-2 мкг/мл).

Проведены электрофоретические эксперименты по изучению аминокислотного обмена НАЖБП с использованием клеточной модели болезни *in vitro*, полученной воздействием на клетки гепатокарциномы HepG2 пальмитиновой и олеиновой кислотами (0,75 мМ, 1:2), конъюгированными с бычьим сывороточным альбумином (1,5%) (*исследование проведено совместно с Институтом особо чистых биопрепаратов, Санкт-Петербург*). Жирные кислоты вносили в культуральную среду клеток (DMEM, Биолот) – группа «стеатоз», контрольные группы клеток росли в среде DMEM. Выявляли изменение аминокислотного состава во времени. Отмечены заметные различия в концентрационных профилях для аргинина, аланина, валина, лейцина, глутамина и глутаминовой кислоты у здоровых и больных клеток, что позволяет делать выводы о природе нарушения метаболизма больных клеток по сравнению со здоровыми.

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

Авторы выражают благодарность научному коллективу НИИ ОЧБ за биологическую часть работы.



**Синтез и изучение новых сорбентов для гидрофильной хроматографии на основе силикагеля, ковалентно модифицированного полиэтиленгликолем****Максимов Г.С., Попов А.С.***студент 3 курса**Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: aspopov.anchem.msu@mail.ru*

Использование полимеров в синтезе новых сорбентов перспективно в целях получения неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии, поскольку создание поверхностного полимерного функционального слоя может позволить экранировать матрицу сорбента и таким образом снизить ее влияние на удерживание аналитов. Такой подход даст возможность применять альтернативные традиционному силикагелю матрицы, превосходящие его по химической стабильности, но уступающие по гидрофильности. Одним из подходящих полимеров для создания гидрофильного функционального слоя является полиэтиленгликоль (ПЭГ) – легко синтезируемый с заданной массой полимер с линейной архитектурой. Наличие в его структуре оксиэтиленовых групп, склонных к диполь-дипольным взаимодействиям и образованию водородных связей, обуславливает перспективность применения модифицированных ПЭГ сорбентов в гидрофильном режиме ВЭЖХ.

В данной работе изучали влияние толщины функционального слоя ПЭГ на хроматографические параметры новых неподвижных фаз. В ходе работы были получены два сорбента на основе 3-аминопропилсиликагеля, ковалентно модифицированного диглицидиловым эфиром ПЭГ, синтезированные с различным массовым соотношением матрицы и полимера: 1:0,1 и 1:0,6. Количество ПЭГ варьировали в целях формирования оптимального функционального слоя на поверхности силикагеля, обеспечивающего изменение его селективности и высокую эффективность полученного сорбента.

Сравнение хроматографических свойств неподвижных фаз проводили с использованием теста Танака для гидрофильных неподвижных фаз и на примере разделения модельных смесей водорастворимых витаминов, аминокислот и сахаров. Установлено, что толщина полимерного слоя ПЭГ не оказывает существенного влияния на удерживание полярных нейтральных сахаров, что может свидетельствовать о большом вкладе распределительного механизма в удерживание низкомолекулярных углеводов. Также для всех синтезированных сорбентов наблюдали практически идентичный порядок элюирования аминокислот и витаминов, отмечены некоторые различия в селективности, однако сорбент с меньшим количеством ПЭГ в функциональном слое продемонстрировал лучшую эффективность (до 35000 тт/м для витаминов и до 40000 тт/м для аминокислот), симметрию пиков и селективность, в результате чего разделение модельной смеси витаминов составило 16 минут при градиентном элюировании 100мМ аммонийно-ацетатным буферным раствором с рН 5.8 и ацетонитрилом, $\lambda_{\text{п}}=270$ нм. Разделение модельной смеси семи аминокислот при изократическом элюировании 5 мМ фосфатным буферным раствором с рН 6.5 и ацетонитрилом составило 35 мин, $\lambda_{\text{п}}=210$ нм.

В работе впервые продемонстрированы возможности сорбентов на основе силикагеля, ковалентно модифицированного полиэтиленгликолем, в режиме гидрофильной хроматографии, а также влияние толщины функционального слоя на хроматографические параметры новых неподвижных фаз.

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





**Новая хромогенная реакция образования основания Шиффа в среде глубоких
эвтектических растворителей для спектрофотометрического определения
мочевины**

Маркова У.О., Шишов А.Ю.

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: ulya.markova.01@mail.ru

Определение мочевины в различных объектах анализа является важной задачей как с точки зрения контроля качества пищевых продуктов, так и с точки зрения клинической диагностики. В биологических жидкостях мочевины является важным маркером нормального состояния здоровья человека. В пищевых продуктах содержание мочевины может коррелировать с качеством продукта и быть маркером фальсифицированной продукции. В основном для определения мочевины разработаны электрохимические или спектральные методы анализа, основанные на ферментной реакции разложения мочевины с образованием аммиака и диоксида углерода и их дальнейшем определении. Данная реакция является селективной, однако требует дорогостоящих ферментов. Другой метод заключается в образовании окрашенных оснований Шиффа между мочевиной и различными альдегидами, например, пара-диметиламинобензальдегидом. Данная реакция протекает в сильно кислых водных растворах, и контрастность реакции составляет несколько десятков нанометров, что не всегда позволяет использовать данную реакцию для решения различных аналитических задач.

В последнее время глубокие эвтектические растворители находят широкое применение в различных областях аналитической химии, в том числе для проведения в них реакции дериватизации для перевода аналитов в удобные для анализа формы. В данной работе впервые обнаружено явление образования новой формы основания Шиффа между мочевиной и пара-диметиламинобензальдегидом в среде глубокого эвтектического растворителя, полученного из тимола и жирных кислот. Контрастность данной реакции составляет более 100 нанометров, что позволяет использовать её для определения мочевины в различных объектах анализа, таких как биологические жидкости и пищевые продукты. При этом наблюдается не только батохромный сдвиг, но и гиперхромный эффект, который позволяет определять содержание мочевины на уровне менее 10 микрограммов в литре.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда номер 20-73-00043. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.





Микроэкстракционное выделение сульфаниламидов из биологических жидкостей в природные глубокие эвтектические растворители для последующего ВЭЖХ-УФ определения

Мелесова М.А., Шишов А.Ю.

Студент, 2 курс

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

E-mail:melesovam@mail.ru

Одно из самых активно развивающихся направлений медицинского анализа в последнее время заключается в переходе к персонализированной медицине. Данное направление связано с диагностикой и анализом биологических жидкостей конкретного человека для выбора индивидуального плана лечения. Такой подход позволяет минимизировать побочные эффекты различных лекарственных средств и в наименьшие сроки добиться наибольшего эффекта терапии. В связи с этим в последнее время активно развиваются новые методы анализа биологических жидкостей для определения в них различных лекарственных веществ.

Сульфаниламиды являются антибактериальными средствами, широко используемыми в настоящее время для лечения различных видов инфекционных заболеваний. При этом возникает необходимость определения данных веществ в различных биологических жидкостях, таких как слюна, моча, кровь. Для решения данной задачи наиболее перспективными являются хроматографические методы анализа, однако они требуют предварительной подготовки проб для устранения мешающего влияния матричных компонентов и концентрирования целевых аналитов. Для решения задачи пробоподготовки биологических жидкостей в последнее время активно используются глубокие эвтектические растворители, который изготавливаются из природных веществ таких как тимол, ментол, ванилин, органические кислоты, мочевины.

В данной работе впервые исследована возможность селективного извлечения сульфаниламидов из биологических жидкостей за счёт образования ими оснований Шиффа в среде глубокого эвтектического растворителя, изготовленного из тимола и ванилина. В данном случае ванилин используется и как прекурсор эвтектического растворителя, и как реагент для получения основания Шиффа. Тимол, в свою очередь, выступает в качестве прекурсора эвтектического растворителя, и в качестве катализатора данной реакции.

В ходе работы изучены и оптимизированы различные параметры, такие как тип эвтектического растворителя, влияние кислотности среды на протекание данной реакции, соотношения пробы и экстрагента. Кроме того оптимизированы хроматографические условия разделения и детектирования аналитов. В оптимальных условиях разработанная методика позволяет определять сульфацилпирин, сульфаметоксазол, сульфадимезин, на уровне 1 мкг/л, что является необходимым в клиническом анализе. При этом применение природных глубоких эвтектических растворителей позволило полностью отказаться от применения токсичных органических растворителей на стадии пробоподготовки, что позволяет говорить о данной методике с точки зрения зелёной аналитической химии.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда номер 20-73-00043. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.





Новые подходы к селективному электрофоретическому определению стероидов и аминокислот в биологических жидкостях

Москвичев Д.О.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: moskvicev_dan@mail.ru

В работе обсуждаются факторы, обеспечивающие повышение эффективности и селективности разделения гидрофобных и гидрофильных аналитов (стероидных гормонов и аминокислот) в биологических жидкостях в различных режимах капиллярного электрофореза: капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ), мицеллярная (МЭКХ) и микроэмульсионная (МЭЭКХ) электрокинетическая хроматография. Рассмотрены аналитические возможности повышения селективности разделения определений соединений и изменение гидрофильно-гидрофобного баланса фонового электролита с участием имидазолиевых ионных жидкостей, хиральных селекторов, комплексообразователей, организованных систем.

Известно, что ионные жидкости (ИЖ) успешно зарекомендовали себя в качестве перспективных модификаторов хроматографических и электрофоретических систем [1]. Так, для гидрофобных стероидных гормонов нами получены убедительные результаты влияния ИЖ на эффективность и селективность разделения этих аналитов в реализованном режиме МЭЭКХ «масло в воде» с введением имидазолиевых ИЖ в состав микроэмульсии, где ИЖ выполняли различные функции. Добавка 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина (2-ГП- β -ЦД) в фоновый электролит привела к росту селективности разделения кортикостерона и 11-дезоксикортизола за счет образования комплексов включения аналитов в гидрофобную полость макроцикла, а формирование псевдостационарной фазы открывает новые резервы повышения селективности разделения. Для электрофоретического определения аминокислот применялась разработанная в нашей лаборатории методика с использованием ионов меди (II) и добавкой 2-ГП- β -ЦД [2]. Такой подход позволяет детектировать образующиеся комплексы АК с Cu^{2+} с помощью спектрофотометрического детектора.

Рассмотрены различные пути снижения пределов обнаружения аналитов за счет предложенных вариантов внутрикапиллярного концентрирования.

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

Литература

- Berthod A., Ruiz-Ángel M. J., Carda-Broch S. Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques // J. Chromatogr. A. 2018. Т. 1559. С. 2–16.
- D. Makeeva, D. Polikarpova, E. Demyanova, E. Roshchina, T. Vakhitov, L. Kartsova. Determination of native amino acids and lactic acid in Lactobacillus helveticus culture media by capillary electrophoresis using Cu^{2+} and β -cyclodextrins as additives // J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci. 2020. Т. 1156. № July. С. 122304.





Дискриминантный анализ спектральных данных как инструмент для анализа образцов гепарина на этапе скрининга

Мусина К.Т., Соболева П.М.

Студент, студент

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского,

Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: kristina.musina.99@mail.ru

Гепарин – фармацевтический препарат биологического происхождения, используемый в клинической практике как антикоагулянт прямого действия. Его широко используют при операциях на сердце и кровеносных сосудах, а также для поддержания жидкого состояния крови в аппаратах искусственного кровообращения и гемодиализа. Гепарин используется в медицине более 50 лет и на сегодняшний день является вторым наиболее часто используемым природным терапевтическим средством, уступая только инсулину [1]. Постоянная потребность в контроле качества гепарина обусловлена сложностью и изменчивостью его структуры, а также отсутствием единого метода выделения и очистки гепарина при его производстве.

Мощные аналитические методы, такие как ВЭЖХ и ЯМР, позволяют получать необходимую информацию о гепарине и его структурных аналогах на молекулярном уровне и успешно используются при контроле качества гепарина. В тоже время использование сложных методов анализа, часто не оправдано при проведении скрининговых исследований. В этом отношении перспективными являются легкодоступные спектроскопические методы анализа, а дополнительное использование хемометрических подходов позволяет расширить область их применения и повысить эффективность анализа.

Данная работа направлена на выявление скрытых зависимостей в ИК спектральных данных 115 порошкообразных образцов гепарина с помощью хемометрического метода дискриминации PLS-DA (Partial Least Squares – Discriminant Analysis) в целях аналитического контроля. В частности, построенные модели позволили оценить такие свойства исследуемых объектов, как присутствие молекул загрязнителей, структурные особенности, производитель и животный источник (бык, свинья, овца). Для предварительного изучения структуры данных и выявления выбросов использовали метод главных компонент (МГК).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ в рамках научного проекта 18-73-10009.

Литература

1. J.Y. Van Der Meer, E. Kellenbach, L.J. Van Den Bos, From Farm to Pharma: An Overview of Industrial Heparin Manufacturing Methods, Molecules. 22 (2017) 1025. <https://doi.org/10.3390/molecules22061025>.





Микроэкстракционное выделение меламина из молочных пищевых продуктов с применением глубоких эвтектических растворителей для последующего ВЭЖХ-УФ определения

Низов Е.Р., Шишов А.Ю.

Студент, 2 курс

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

E-mail: nizov_egor@mail.ru

Контроль качества пищевых продуктов является одной из ключевых задач современной аналитической химии. При этом, немаловажным для данного направления является не только определение вредных или полезных компонентов пищевых продуктов, но и выявление фальсифицированной продукции, с искусственно измененными свойствами. К такой продукции, в последнее время, относят молоко и молочные продукты, содержащие меламина, который целенаправленно вводят для повышения общего содержания азота. Однако, данное вещество в высоких концентрациях может оказывать опасное воздействие на организм и его содержание в пищевых продуктах требует строгого контроля.

Учитывая сложную матрицу пищевого продукта, необходимы предварительные стадии подготовки образца для последующего его инструментального анализа. В этом направлении в последнее время все большую популярность приобретают глубокие эвтектические растворители. Данные растворители представляет собой смесь донора и акцептора водородной связи, образование которой существенно понижает температуру плавления получаемой эвтектической смеси. Глубокие эвтектические растворители могут быть изготовлены из экологически безопасных природных компонентов, таких как тимол, ментол и жирные кислоты.

В рамках данной работы природные глубокие эвтектические растворители впервые использованы для выделения и концентрирования меламина в молоке и в молочных продуктах для последующего ВЭЖХ-УФ определения. В качестве эвтектических растворителей рассматривались смеси на основе природных терпенов (тимол и ментол) и жирных карбоновых кислот. В работе показано, что эвтектические растворители на основе тимола и карбоновых кислот проявляют наибольшую эффективность экстракции на уровне 95% по отношению к меламину в широком диапазоне pH. В работе также оптимизированы условия выделения меламина, такие как соотношение экстрагента и пробы, время экстракции, влияние кислотности среды. В оптимальных условиях методика позволяет определять содержание меламина на уровне 10 мкг/л, что позволяет использовать данную методику для контроля качества пищевых продуктов. При этом использование природных эвтектических растворителей позволило полностью устранить необходимость в применении органических растворителей на стадии пробоподготовки.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда номер 20-73-00043. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.





**Оптимизация условий пробоподготовки по технике
QuEChERS при ГХ–МС определении ПАУ в почве и донных отложениях
различного типа**

Овсепян С.К., Червонная Т.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Кубанский государственный университет,

факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: suzannadd7@mail.ru

К числу глобальных мировых проблем уже многие десятилетия относят проблемы экологии. Пристальное внимание приковано к стойким органическим загрязнителям, среди которых значительную долю занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Данные экотоксиканты обладают высокой способностью к сорбции, что приводит к значительной степени их диссеминации в объектах окружающей среды. Наиболее объективными показателями состояния загрязнения окружающей среды являются почвы и донные отложения, так как они характеризуются высокой аккумулирующей способностью по отношению к ПАУ.

Почвы и донные отложения (ДО) имеют разнообразную органоминеральную матрицу, уровень содержания ПАУ в образцах находится в прямой пропорциональной зависимости от доли присутствующего в них органического вещества. Песок характеризуется меньшей степенью адсорбции ПАУ, чем илистые ДО и суглинистые почвы, ввиду обедненности органического слоя. Особое внимание при анализе почв и донных отложений уделяется стадии пробоподготовки – трудоёмкому и значимому этапу, влияющему на эффективность и правильность анализа. Целью работы являлась оптимизация условий пробоподготовки по технике QuEChERS при определении ПАУ в почвах и донных отложениях различного состава хроматомасс-спектрометрическим методом, с учетом особенностей физико-химических свойств образцов.

Необходимость включения стадии очистки экстрактов проб обусловлена перманентным загрязнением ионного источника ввиду многокомпонентности матриц исследуемых образцов, и, как следствие, снижением чувствительности детектирования. Оптимизированы условия проведения процедуры очистки экстрактов по технике QuEChERS для образцов песка, суглинистых почв и илистых донных отложений: подобрано оптимальное соотношение силикагеля и массы анализируемого образца, изучено влияние УЗ-воздействия на этапе одновременного экстракционного извлечения ПАУ и очистки экстракта в статическом режиме, установлено оптимальное время обработки для каждого из указанных объектов.

Очищенные супернатанты анализировали в режиме селективно-заданных масс на приборе “Shimadzu GCMS-QP 2020”, Япония. Показано, что подготовка образцов песка, почв и илистых донных отложений с использованием техники QuEChERS может быть универсальной для данных объектов, она достаточно перспективна, обладает рядом преимуществ: экспрессность, простота выполнения, экономичность, высокая эффективность извлечения – степени извлечения большинства ПАУ варьируются в пределах 80–100%.





Использование мембранного фракционирования как метода разделения природного органического вещества

Одельский А. В., Овсеенко С. Т., Волков Д. С.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: aleksandr.odelskii@chemistry.msu.ru

Природное органическое вещество – это продукт распада растительных и животных тканей, имеющий вместе с биотой, решающее значение в глобальном цикле углерода [1]. Вместе с тем это гетерогенная и гетерофазная сложная система, конгломерат высокомолекулярных, низкомолекулярных и коллоидных частиц. Анализ такой смеси представляет сложную задачу и одним из подходов для ее решения являются различные методы фракционирования.

Одними из распространенных методов являются различные вариации мембранной фильтрации. В совокупности с ультра- и нанофильтрационными техниками данные методы позволяют изучать частицы размером от единиц нанометров вплоть до нескольких сотен микрометров [2].

В настоящее время наблюдается рост интереса к данному методу разделения природного органического вещества. Однако большое количество деталей эксперимента, такие как условия фильтрации, материал и способ изготовления мембран, с помощью которых проводится фракционирование, на данный момент изучены недостаточно.

В рамках данной работы разрабатывается метод разделения водорастворимого природного почвенного органического вещества с помощью каскадного мембранного фракционирования с использованием аналитических трековых мембран. На основе анализа с помощью различных методов спектроскопии (спектрофлуориметрия, спектрофотометрия, инфракрасная спектроскопия нарушенного внутреннего отражения, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) на данный момент выявлено, что

1. Ароматическая и алифатическая составляющие природного почвенного органического вещества почти не меняются для фракций с размерами частиц от 0.2 мкм до 5 мкм.

2. Минеральная составляющая изменяется, при этом определяемые элементы можно разбить на несколько групп, в которых концентрации элементов при переходе от одной фракции к другой меняются симбатно: Al, Si, Ti, Zn, содержащиеся, предположительно, в виде алюмосиликатов и других минералов и Ba, Mn, Ca, содержащиеся в виде коллоидных и наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70211.

Литература

1. Nebbioso, A., Piccolo A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013. 405(1): p. 109-124.
2. Tran, N.H., et al. A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes // *Bioresource Technology*, 2015. 193: p. 523-533.



Разработка методик количественного определения нового противоопухолевого агента в различных биологических матрицах и изучение его фармакокинетического профиля

Охина А. А.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: alina.okhina@mail.ru

За последние десять лет показатель заболеваемости онкологией вырос на 20%. Поиск ингибиторов ключевых ферментов репарации ДНК - перспективная область медицинской химии, направленная на разработку эффективных методов лечения онкологических заболеваний. Злокачественная глиома представляет собой пример онкологического заболевания. Текущий стандарт лечения демонстрирует низкие показатели выживаемости для пациентов с глиобластомой. Прогноз составляет до 15 месяцев, а пятилетняя выживаемость лишь у 25-30%. По этой причине разработка новых противоопухолевых препаратов и подходов к лечению онкологических заболеваний является актуальной задачей для здравоохранения. Ингибирование ферментативных механизмов репарации ДНК способно повысить эффективность противоопухолевой терапии. Одной из специфических мишеней является фермент тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1 (TDP1).

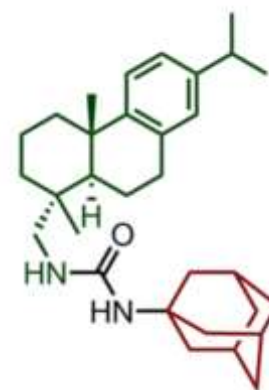
Ранее в лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН было получено вещество KS-389, являющееся производным дегидроабетиламина и 1-аминоадамантана. Введение этого соединения животным с привитыми опухолями показало синергетический эффект против клеток глиобластомы при введении вместе с темозоломидом. При этом оно обладает низкой токсичностью [1].

К настоящему моменту фармакокинетика агента KS-389 не изучена. Данная работа посвящена разработке методик количественного определения агента KS-389 в цельной крови мыши и гомогенатах тканей для дальнейшего изучения его фармакокинетического профиля, распределения по основным органам и возможности прохождения веществом гематоэнцефалического барьера. Были подобраны хроматографические и масс-спектрометрические условия анализа агента KS-389, разработаны методики его количественного определения KS-389 в цельной крови мыши и тканях мозга, печени и почек методом ВЭЖХ-МС/МС.

Было обнаружено, что при внутрибрюшинном введении KS-389 мышам в виде суспензии с tween-80 в физиологическом растворе в дозе 5 мг/кг максимальное значение концентрации вещества в крови достигается через 1-2 часа. Через 6 часов после введения вещества животным его присутствие в крови практически не наблюдается. Также было показано, что соединение проникает в мозг здоровых животных, что свидетельствует о его возможности преодоления гематоэнцефалического барьера. Кроме того, вещество было обнаружено в печени и почках животных.

Литература

1. Kovaleva K. et al. Dehydroabietylamine Ureas and Thioureas as Tyrosyl-DNA Phosphodiesterase 1 Inhibitors That Enhance the Antitumor Effect of Temozolomide on Glioblastoma Cells // Journal of Natural Products. – 2019. – v. 82. – No. 9. – p. 2443-2450.



KS-389



Сенсорные свойства фотонных кристаллов, полученных анодированием алюминия в фосфорной кислоте

Павлов С.Н.,¹ Кушнир С.Е.,^{1,2} Напольский К.С.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: sergpavlovn@mail.ru

Этиленгликоль в силу своей высокой растворимости в воде легко транспортируется поверхностными водотоками в локальные водосборы. В этой связи измерение содержания этого опасного вещества в природных и сточных водах – необходимая составляющая экологического мониторинга окружающей среды. Среди химических сенсоров, способных проводить анализ жидких сред, особое внимание привлекают пористые фотонные кристаллы (ФК) на основе анодного оксида алюминия (АОА). Зависимость положения фотонной запрещённой зоны (ФЗЗ) от показателя преломления вещества, заполняющего поры АОА, открывает широкие возможности для использования ФК в качестве химических сенсоров. Однако опубликованные в литературе методы получения ФК на основе АОА, использующие растворы серной [1], щавелевой [2] или селеновой [3] кислот в качестве электролитов при анодировании алюминия, создают разветвленные поры с малого диаметра (менее 100 нм), что ограничивает круг возможных аналитов. Формирование ФК с неветвящимися порами большого диаметра, периодически изменяющегося вдоль нормали к поверхности плёнки АОА, может значительно повысить быстродействие оптических сенсоров.

Целью данной работы является исследование сенсорных свойств фотонных кристаллов, полученных анодированием алюминия в фосфорной кислоте.

В ходе работы электрохимическим окислением алюминия в 0,1 М H_3PO_4 при 0°C при синусоидальной модуляции напряжения от плотности заряда в диапазоне 160 – 200 В с периодом 0,52 – 1,03 Кл/см² были получены пористые плёнки АОА с неветвящимися порами с диаметром 180 – 240 нм. Положение ФЗЗ полученных ФК лежит в диапазоне от 0,9 до 1,7 мкм. Отношение толщины плёнок к плотности заряда анодирования составляет 553 ± 6 нм·см²·Кл⁻¹, эффективный показатель преломления равен $1,53 \pm 0,02$. Для оценки сенсорных свойств ФК на основе АОА были использованы растворы с различной концентрацией этиленгликоля в воде.

В результате проведенных исследований были определены аналитические характеристики полученных ФК (лучшие значения: коэффициент чувствительности $0,805 \pm 0,001$ нм/М, предел обнаружения 0,0814 М). Установлено, что коэффициент чувствительности можно увеличить путём увеличения диаметра пор (в результате растравливания полученных ФК в 1 М H_3PO_4 при 45 °С). Полученные результаты показывают, что ФК на основе АОА можно рассматривать как перспективную платформу для оптических химических сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №19-73-10176).

Литература

1. S.E. Kushnir, T.Yu. Pchelyakova, K.S. Napolskii, J. Mater. Chem. C. 2018, 6, 1219.
2. P. Yan, G.T. Fei, G.L. Shang, B. Wu, L.D. Zhang, J. Mater. Chem. C. 2013, 1, 1659.
3. A.I. Sadykov, S.E. Kushnir, I.V. Roslyakov, A.E. Baranchikov, K.S. Napolskii, Electrochem. Commun. 2019, 100, 104.





Комплексный подход к исследованию динамики процесса старения различных нефтей

Панюкова Д.И., Савонина Е.Ю.

Аспирант, 2 курс аспирантуры

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

E-mail: daria.paniukova@gmail.com

Проблема необратимого естественного ухудшения характеристик и свойств нефтей при хранении («старение») существует и не теряет своей актуальности на протяжении длительного периода времени.

Термин «старение» и исследование динамики процесса старения в основном применимы к битумам из-за повышенных концентраций асфальтенов, входящих в их состав и влияющих на качество, но не менее актуальны и для нефтей. Под «старением» нефтяного сырья подразумевается изменение его физико-химических характеристик и реологических свойств при воздействии на него атмосферного воздуха, тепла и ультрафиолетового излучения в ходе хранения [1].

Авторы проводили периодическое сравнение различных физико-химических параметров и коллоидных индексов исследуемых образцов нефтей. Предложена оценка устойчивости к старению нефтей через индекс коллоидной нестабильности (I_c), показывающий корреляцию с вязкостью [2]. В состав формулы (I_c) входят данные о групповом углеводородном (у/в) составе:

$$I_c = \frac{Ar + Re}{Sa + As} \cdot 100\%,$$

где Sa, Ar, Re, As – концентрации насыщенных, ароматических у/в, смол и асфальтенов в % мас., соответственно.

Для исследований использовали образцы нефтей, различающихся по плотности ($\rho_1=966\pm 10\text{кг/м}^3$, $\rho_2=890\pm 16\text{кг/м}^3$, $\rho_3=857\pm 10\text{кг/м}^3$, $\rho_4=803\pm 20\text{кг/м}^3$). С периодичностью 1 раз в 6 месяцев определяли физико-химические характеристики нефтей, хранящихся в естественных условиях ($t=25\pm 2^\circ\text{C}$, $P=1\text{атм}$). Групповой у/в состав нефтей определяли экспрессным методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ТСХ-ПИД) по стандартной методике IP 469 [3]. С течением времени хранения нефтяных образцов обнаружены изменения их состава и свойств. Стоит отметить, что стандарт IP 469 позволяет определять смолы и асфальтены в виде фракций, называемых «полярные I и II», где «полярные II» - это соединения, нерастворимые в гептане, аналогичные, но не идентичные асфальтенам. Для высоковязкой нефти ($\rho_1=966\pm 10\text{кг/м}^3$) с наибольшим содержанием данных компонентов проведен анализ группового у/в состава методом адсорбционной колоночной хроматографии. Значения I_c , рассчитанные по результатам, полученным с применением обоих методов, отличаются более чем на 10%.

Таким образом, необходима разработка новой универсальной методики по определению группового у/в состава для получения корректной оценки устойчивости к старению нефтей по индексу коллоидной нестабильности и возможности прогнозирования характеристик и свойств нефтей в широком временном интервале.

Литература

1. Kleiziene R., Panasenkiene M., Vaitkus A. Effect of aging on chemical composition and rheological properties of neat and modified bitumen // *Materials*, 2019, V.12, №24, 4066-4082 p.
2. Feng, Z.G., Yu, J.Y., Liang, Y.S. The relationship between colloidal chemistry and ageing properties of bitumen // *Petroleum Science and Technology*, 2012, V.30, №14, 1453-1460 p.
3. IP 469/01-2006 Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection // *Energy Institute (Institute of Petroleum)*, 2006, 6 p.





Новые анионообменники для ионной хроматографии с повышенной гидрофильностью привитого полимерного ионообменного слоя

Петрова Е.К., Горбовская А.В.

студентка 5 курса

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ek_porkova@mail.ru

Выбор неподвижной фазы играет ключевую роль при проведении хроматографического анализа, поскольку она определяет эффективность и селективность разделения. В ионной хроматографии в последнее время популярность набирают сорбенты с ковалентно закрепленными функциональными слоями, так как они обладают лучшей стабильностью, а также альтернативной селективностью по сравнению с анионообменниками с электростатически закреплёнными слоями. Однако при получении таких сорбентов трудно ограничить процесс ковалентного модифицирования лишь поверхностью матрицы и избежать образования функциональных групп в порах. В результате подобные функциональные слои не позволяют экранировать гидрофобную матрицу и снизить неионнообменные взаимодействия между ней и поляризуемыми анионами. В связи с этим интерес представляет поиск новых вариантов экранирования матрицы и гидрофилизации функционального слоя. Перспективным является использование глицидола, способного полимеризоваться с образованием разветвленных гидрофильных структур, которые могут обеспечить дополнительное экранирование матрицы.

В данной работе получен ряд сорбентов на основе аминированного сополимера стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) с ковалентно привитым разветвленным полиэтиленимином (ПЭИ) с различной степенью гидрофилизации и кватернизации с помощью глицидола. Впервые исследовано влияние на емкость и селективность таких анионообменников условий синтеза: количества глицидола, его температуры и продолжительности. Оценена возможность полимеризации глицидола на поверхности сорбента в щелочной среде. Установлены оптимальные условия для повышения степени гидрофилизации сорбентов с привитым ПЭИ.

Полученные неподвижные фазы протестированы в режиме ИХ с подавлением фоновой электропроводности в режимах изократического и градиентного элюирования с использованием гидроксида калия в качестве подвижной фазы. Показано, что синтезированные анионообменники характеризуются высокой селективностью и позволяют поделить 7 стандартных неорганических анионов (фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, сульфат, фосфат), оксогалогениды (хлорит, бромат, хлорат), соединения серы (сульфат, сульфит, тиосульфат, роданид). Кроме того, сорбенты с максимальной степенью гидрофилизации обеспечивали разделение сильнополяризуемых анионов (иодид, роданид, перхлорат). Причем время удерживания иодида не превышало 3 мин при использовании 5 мМ КОН в качестве элюента, чего не позволяли ранее полученные в лаборатории ковалентные сорбенты на основе аминированного ПС-ДВБ.

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





Аналитические возможности хемилюминесценции и спектрофотометрии при определении монооксида азота в водных растворах

Пирогова М.О., Усольцева Л.О., Сухорукова П.К.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mary7991@yandex.ru

Оксид азота (II) (NO) вырабатывается различными клетками организма и контролирует в нем многие функции и биохимические процессы. NO является мощной сигнальной молекулой, ключевым детерминантом эндотелиальной функции, метаболического и сосудистого здоровья, а также влияет на нервную и иммунную системы. Защитные эффекты возникают при пМ- и нМ- концентрациях NO. При более высоких концентрациях NO и его производные становятся цитотоксическими. Физиологическая важность NO, как сигнальной молекулы, так и неспецифического иммунного ответа, требует разработки аналитических методик для селективного, количественного определения NO в биологических жидкостях, водных растворах. Цель работы — оценка возможностей хемилюминесценции и спектрофотометрии при определении NO в модельных системах, а также применение этой системы для изучения про- и антиоксидантных свойств водных дисперсий фуллеренов (ВДФ) C₆₀, C₇₀, C₈₂@Gd по отношению к NO.

Для получения водных растворов NO использовали электрохимически генерируемый NO аз атмосферного N₂ (условия работы генератора: частотой 3.5 кГц, скоростью потока 2.55 л/мин). Оценку содержания NO, в получаемой смеси газов, проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометрии (характеристические полосы 1820÷1940 см⁻¹). Из-за высокой реакционной способности NO газовая смесь содержит примесь NO₂/N₂O₄, поэтому необходимо предложить способы контроля состава газовой смеси, очистки от примеси, контроля содержания NO₂/N₂O₄ и их трансформации.

Для очистки газовой смеси от NO₂/N₂O₄ газ пропускали через твердую щелочь (NaOH). Содержание нитрит- и нитрат- ионов контролировали с помощью ионоселективных электродов. Деионизованную воду предварительно подготавливали, (1) используя ультразвуковую дегазацию (15 мин) с последующим пропусканием (2) аргона (15 мин) через раствор для удаления растворенного кислорода. Затем воду насыщали, генерируемой газовой смесью, в течение фиксированного времени 1÷60 мин.

В качестве основных методов определения NO в водных растворах использовали (1) хемилюминесценцию в системе люминол и H₂O₂, (2) спектрофотометрию.

Для хемилюминесценции использовали свежеприготовленные растворы люминола (1 мМ), H₂O₂ (12.5 мМ). Регистрировали сигнал до выхода на стационарный уровень при комнатной температуре, из хемилюминограмм рассчитывали светосумму под кривой за 150 мин. Затем в данной системе исследовали про- и антиоксидантные свойства ВДФ по отношению к NO. Показано, что ВДФ обладают прооксидантными свойствами. Полученные растворы NO окисляли H₂O₂ переводя в пероксинитрит, для которого в щелочной среде регистрировали УФ./вид. спектры. Метрологические характеристики спектрофотометрического определения NO будут представлены в докладе.

Хемилюминесценция позволяет определить NO в водных растворах, а также получено, что ВДФ проявляют прооксидантные свойства в несколько раз больше в системе люминол, пероксид водорода и NO по сравнению с системой люминол и пероксид водорода. Напротив, спектрофотометрия позволяет определять ~нМ содержания NO в водных растворах, что необходимо для контроля содержания NO в биологических жидкостях, клетках, органах. Это может способствовать расширению представлений о роли NO в патогенезе заболеваний различных органов (дыхания, желудочно-кишечный тракт) и систем организма. **Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-73-00143.





Разработка многофункционального гиперразветвленного сорбента на основе сополимера стирола и дивинилбензола

Попов А.С., Горбовская А.В.

Аспирант 4 г/о

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: asporov.anchem.msu@mail.ru

В настоящее время смешанный режим хроматографии является одним из наиболее перспективных способов решения вопросов селективности, ограничивающих применимость ОФ ВЭЖХ и гидрофильной хроматографии (ГИХ). Большинство смешанных многофункциональных неподвижных фаз, описанных в литературе или имеющих в продаже, созданы на основе силикагеля, что облегчает обеспечение гидрофильных свойств колонки для работы в режиме ГИХ, однако ее невысокая химическая стабильность (рабочий диапазон рН 2-8) ограничивает применимость подобных колонок в ионной хроматографии (ИХ). Обеспечение возможности использования таких неподвижных фаз в режиме ИХ требует применения более стабильных матриц сорбентов, таких как сополимеры стирола или этилвинилбензола с дивинилбензолом (ПС-ДВБ и ЭВБ-ДВБ соответственно) с высокой степенью сшивки, стабильных во всем диапазоне рН.

В работе получен многофункциональный сорбент на основе ПС-ДВБ путем формирования гиперразветвленного функционального слоя с использованием таурина в первом цикле модифицирования и метиламина в следующих четырех, а в качестве спэйсера во всех пяти циклах был использован 1,4-бутандиол диглицидиловый эфир.

Изучение хроматографических свойств сорбента проводили с использованием тестов Танака для гидрофильных и гидрофобных неподвижных фаз и на примере разделения модельных смесей неорганических анионов и органических кислот (в условиях режима ИХ), алкилбензолов (ОФ ВЭЖХ), а также водорастворимых витаминов, сахаров и аминокислот (ГИХ).

Наличие большого количества четвертичных аммониевых групп в структуре функционального слоя, а также отрицательно заряженных сульфогрупп, расположенных у поверхности матрицы и дополнительно ограничивающих диффузию аналитов к полимерному ядру, обеспечило селективное разделение 20 анионов за 28 минут. Тест Танака выявил высокое значение фактора удерживания уридина, что свидетельствует о значительной гидрофильности поверхностного слоя и, следовательно, достаточной степени экранирования гидрофобной матрицы привитым гиперразветвленным слоем, благодаря чему наблюдали порядок удерживания полярных веществ, соответствующий увеличению их гидрофильности и режиму ГИХ. При этом удерживание и возможность разделения алкилбензолов показали, что, несмотря на экранирование функциональным слоем, матрица все еще может оказывать влияние на удерживание гидрофобных соединений. Изучение влияния состава подвижной фазы на удерживание показало, что переход от режима ГИХ к ОФ ВЭЖХ для разных аналитов происходит при различном содержании органической фазы в элюенте. Показано, что механизм удерживания на гиперразветвленном сорбенте в основном определяется природой аналита, а не составом элюента. Это делает такие неподвижные фазы потенциально перспективными для одновременного определения высокополярных и гидрофобных соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00909.



Наночастицы золота, стабилизированные эремомицином, закрепленные на полимерной матрице

Просунцова Д.С., Москалева Т.А.

Аспирант, 3 курс

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: inhusoriab@yandex.ru

Одним из интенсивно развивающихся направлений современной химии является синтез, исследование и применение в различных областях наноразмерных частиц металлов. Широкое распространение получило использование наночастиц золота (НЧЗ), стабилизированных различными органическими соединениями, в том числе антибиотиками [1, 2]. В настоящей работе были получены наночастицы золота, стабилизированные эремомицином, с последующим закреплением их на полимерной матрице.

Были опробованы различные способы получения НЧЗ с эремомицином, изучено влияние условий синтеза на получаемые наночастицы. В ходе экспериментов варьировались соотношения концентраций золотосодержащего реагента, антибиотика и восстановителя. Установлена оптимальная методика синтеза с использованием боратного буферного раствора в качестве восстановителя. Полученные НЧЗ с эремомицином исследовались методом спектрофотометрии просвечивающей электронной микроскопии. На спектре поглощения присутствует характерный для наночастиц золота максимум в районе 530 нм.

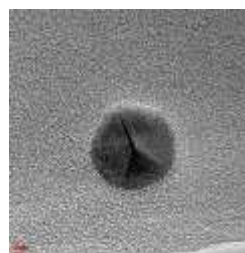
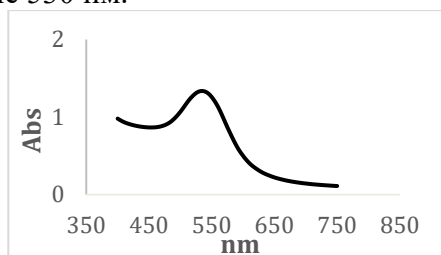


Рис.1. Спектр поглощения и микрофотография НЧЗ с эремомицином.

Наночастицы золота, стабилизированные эремомицином, адсорбировали на микрочастицах полистирол-дивинилбензола размером 5 мкм. Низкотемпературную адсорбцию азота и спектроскопию диффузного отражения применяли для исследования сорбента. На спектрах диффузного отражения наблюдали максимум в районе 530 нм, что подтверждает модификацию наночастицами золота. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии определяли количество закрепленного золота. Перспективным может быть применение данного сорбента в качестве неподвижной фазы в ВЭЖХ для разделения энантиомеров [3].

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

Литература

1. Ali, S., Perveen, S., Shah, M. R., Zareef, M., Arslan, M., Basheer, S., Ali, M. (2020). Bactericidal potentials of silver and gold nanoparticles stabilized with cefixime: a strategy against antibiotic-resistant bacteria. // Journal of Nanoparticle Research, 22(7), 2020. doi:10.1007/s11051-020-04939-y
2. Shapovalova E. N., Golubova A. D., Ananieva, I. A., Baygildiev, T. M., Shpigun, O. A. Sorbent for the separation of enantiomers of amino acids based on silica gel modified with stabilized Au nanoparticles // Mendeleev Communications, 29, 2019. doi:10.1016/j.mencom.2019.11.035
3. Shapovalova, E. N., Fedorova, I. A., Anan'eva, I. A., & Shpigun, O. A., Macrocyclic Antibiotics as Chiral Selectors in High-Performance Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis // Journal of Analytical Chemistry, 73(11), 2018. doi:10.1134/s1061934818110114



**Синтез и изучение стабильности в биологических жидкостях новых
антифиловирусных агентов на основе каркасных монотерпенов**

Путилова В.П.,^{1,2} Рогачев А.Д.,^{1,2} Яровая О.И.^{1,2}

Студент, 1 курс магистратуры

¹*Новосибирский национальный исследовательский государственный Университет,
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия*

E-mail: valya1put1@gmail.com

Ранее в Лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН были синтезированы новые производные бициклических монотерпенов, обладающие противовирусной активностью. Был получен ряд соединений, в которых борнанный остов и различные насыщенные N-гетероциклы соединены с помощью линкеров разной природы. Полученные вещества являются перспективными противовирусными агентами, в частности, в отношении филовирсов (Эбола и Марбург) и вируса натуральной оспы [1, 2].

С использованием метода ВЭЖХ-МС/МС было показано, что синтезированные соединения стабильны в крови крысы и мыши. Для наиболее активного антифиловирусного соединения была разработана и валидирована методика количественного определения в цельной крови крысы. Кроме того, была получена калибровочная зависимость для определения вещества в органах крысы (ткани почек, печени, мозга), а также проведено предварительное исследование фармакокинетики.

Литература

1. Патент RU 2 649 406, 03.04.2018,
2. European Journal of Medicinal Chemistry, 2020, V. 207, 112726,





Химический газовый сенсор на основе электропроводящей пленки полианилина, модифицированной вольфрамовой гетерополикислотой типа Прейслера

Радин А.С., Феофанова М. А., Крылов А.А.

Аспирант 3 г.о.

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

E-mail: lokirk@yandex.ru

Разработан способ получения чувствительных, избирательных и обратимых газовых сенсоров на основе пленок полианилина (ПАНи). Работа сенсоров основана на изменении проводимости пленки при контакте с определяемыми компонентами газовой смеси. Метод позволяет производить количественную оценку содержания газов.

Для изготовления сенсоров используются подложка, представляющая собой диэлектрическую пластинку с напыленными гребенчатыми хромовыми электродами. Пленка ПАНи наносится на такую основу электрохимически из раствора солянокислого анилина. Модифицирующая добавка в виде фосфорновольфрамовой гетерополикислоты типа Прейслера $H_{15}[P_5W_{30}O_{110}]$ обуславливает высокую чувствительность, обратимость и избирательность по отношению к определяемому компоненту.

Сенсоры на основе пленок ПАН модифицированных гетерополикислотой типа Прейслера просты в изготовлении и использовании, имеют продолжительный срок эксплуатации. Изменение режима электрохимического синтеза пленки в зависимости от условий применения позволяет использовать сенсор в различных средах, в том числе и агрессивных (сероводород, диоксид серы, пары органических растворителей).

Газовые сенсоры такого типа могут определять газообразные компоненты на уровне ПДК не только в воздушной среде, но и в других газовых средах, например, селективно измерять концентрацию водорода в среде природного газа. Изготовленные газовые сенсоры, модифицированные вышеуказанной гетерополикислотой, позволяют определять газообразный аммиак, пары хлороводорода, диоксид серы, хлор.

Величина отклика сенсора по электропроводности составляет несколько порядков, а время срабатывания (τ_{09}) – несколько секунд. Время релаксации – до нескольких минут, в зависимости от анализируемого вещества и его концентрации. Градуировочные характеристики чувствительного слоя позволяют применять данные сенсоры в современных газоанализаторах.





Модификация наночастиц кристаллического кремния, легированного оксидом железа (III), цитрат-анионами для использования *in vivo*
Рожков К.И.¹, Сизова С.В.², Лазов М.А.¹, Ягудаева Е.Ю.²

Аспирант, 3 курс

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

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

E-mail: rokirill58@mail.ru

Уникальные электронно-оптические свойства наноразмерных порошков кремния и материалов, созданных на их основе, определяются сочетанием квантово-размерного эффекта и эффектов, обусловленных их большой удельной поверхностью [1]. Основным преимуществом наночастиц на основе кремния для использования *in vivo* является их биодegradуемость и отсутствие токсических свойств [2].

В работе использованы наночастицы кремния, синтезированные плазмохимическим методом. При синтезе данным методом в наночастицы включается оксид железа (III), что делает такие частицы видимыми в переменном магнитном поле. Такие наночастицы могут быть использованы для анализа биораспределения в организме с помощью ЭПР и визуализированы в МРТ. Наличие оксидов железа в приповерхностном слое наночастиц облегчает их модификацию различными стабилизаторами коллоидной устойчивости. Было показано [3], что магнитные частицы на основе Fe_3O_4 с поверхностью, модифицированной диоксидом кремния и цитрат-ионами, являются перспективными для создания средств доставки лекарственных препаратов при лечении онкологических заболеваний.

Цель работы – исследование поверхностных свойств наночастиц кремния, легированных железом, и их стабилизация цитрат-анионами для использования *in vivo*.

Проведен анализ наночастиц кремния, легированных оксидом железа (III), методами РФЭС, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что наночастицы имеют структуру типа “ядро-оболочка”, состоящую из кристаллического ядра и аморфной оболочки, представляющей собой оксиды кремния с разной степенью окисления, SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). Получены устойчивые в водных средах золи частиц нанокремния с поверхностью, модифицированной цитрат-ионами. Была подобрана оптимальная концентрация цитрата (1%), при которой образуются частицы со средним диаметром 60 нм. Так как полученные модифицированные частицы не обладают токсичностью их можно рекомендовать для использования *in vivo*.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00146.

Литература

1. Ищенко А. А., Фетисов Г. В., Асланов Л. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012.
2. Yulia V. Kargina, et al. Silicon Nanoparticles Prepared by Plasma-Assisted Ablative Synthesis: Physical Properties and Potential Biomedical Applications. // Phys. Status Solidi A. – 2019. – 216(14). 1800897.
3. Вайтулевич Е.А. и др. Сорбенты на основе наночастиц магнетита для применения в биомедицине // Наноматериалы функционального и конструкционного назначения. – 2019. – Т.14, № 1-2. С. 31-38.





Определение ПАУ/ПАГС методом спектроскопии ГКР с помощью гибридной сенсорной поверхности

Самоделова М.В., Капитанова О.О., Еремина О.Е.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: mariya.basowa@yandex.ru

Важной задачей современного химического анализа является разработка экспрессных и чувствительных сенсорных систем для определения полиароматических гетероциклических серосодержащих (ПАГС) соединений и полиароматических углеводородов (ПАУ) с целью улучшения качества топлива и охраны окружающей среды. Одним из перспективных методов, позволяющих определять ультранизкие концентрации самых различных веществ, является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

В рамках нашей исследовательской работы был разработан гибридный ГКР-активный сенсорный элемент на основе природного полимера, в матрице которого адсорбирован композит, состоящий из наночастиц благородного металла и оксида графена. Наночастицы серебра благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса отвечают за высокую чувствительность определения (на уровне нМ). Полимер на основе хитозана обеспечил самосборку наночастиц серебра на его поверхности и как следствие, воспроизводимость аналитического сигнала в плоскости сенсорного элемента. Добавка в сенсорную систему графеноподобного материала - оксида графена – обеспечила тушение флуоресценции от модельного аналита родамина 6Ж в 10 раз и улучшению отношения «сигнал-шум», что важно для разработки методики определения методом спектроскопии ГКР ПАУ (бифенила, нафталина, 1-метилнафталина и фенантрена), и ПАГС – дибензотиофена (ДБТ) и диметилдибензотиофена (ДМДБТ). Предложена индикаторная система для химического превращения ПАУ и ПАГС в «распознающие» комплексы, что обеспечило перевод неокрашенных молекул аналита в соединения, поглощающие в видимой области спектра. Так как ПАУ и ПАГС являются π -донорами, для образования окрашенных комплексов с переносом заряда (КПЗ) требовалось добавление π -акцептора, в качестве которого был выбран 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон (ДДХ). Были получены следующие окрашенные КПЗ (длины волн, характерны для максимумов поглощения комплексов): ДБТ:ДДХ – 600 нм; 4,6-ДМДБТ:ДДХ – 620 нм; бифенил:ДДХ – 560 нм; нафталин:ДДХ – 610 нм; 1-метилнафталин:ДДХ – 655 нм; фенантрен:ДДХ – 570 нм. Предлагаемый в рамках данной работы новый комплексный подход “химического дизайна” позволяет смещать полосу поглощения аналита близко к длине волны возбуждающего лазера (532, 633 нм), а также открывает возможности реализации резонансного ГКР для улучшения актуальных метрологических характеристик, таких как чувствительность, селективность, возможность проведения мультиплексного анализа.

Литература

1. Eremina O.E., Sidorov A.V., Shekhovtsova T.N., Goodilin E.A., Veselova I.A.. Novel Multilayer Nanostructured Materials for Recognition of Polycyclic Aromatic Sulfur Pollutants and Express Analysis of Fuel Quality and Environmental Health by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. // [ACS applied materials & interfaces](#), 2017.
2. [Eremina O.E.](#), [Kapitanova O.O.](#), [Goodilin E.A.](#), [Veselova I.A.](#). Silver–chitosan nanocomposite as a plasmonic platform for SERS sensing of polyaromatic sulfur heterocycles in oil fuel. // [Nanotechnology](#), 2020.



Влияние pH на спектрофотометрическое определение фенилаланина в водном растворе

Сауд А.М.

Аспирант, 4 курс

Воронежский государственный университет,
химический факультет, Воронеж, Россия

E-mail: ali_saud1900@live.com

Распространенным методом количественного определения ароматических и гетероциклических аминокислот является спектрофотометрический метод. Структура сольватированной аминокислоты, являющейся амфолитом, очень чувствительна к показателю pH среды. Целью работы является изучение особенностей спектрофотометрического определения концентрации ароматической аминокислоты фенилаланина в водных растворах различной кислотности.

Спектр поглощения фенилаланина в водных растворах измеряли с помощью спектрофотометра СФ-2000 (Россия) в кварцевой кювете толщиной 1 см. Установлено, что спектры поглощения растворов фенилаланина при различной кислотности представляют собой серию кривых, отличающихся как высотой, так и положением максимумов поглощения (рис. 1а).

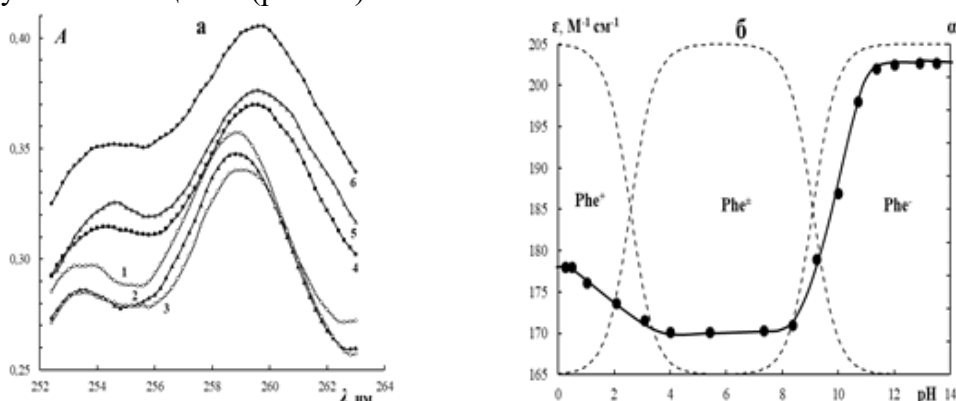


Рис. 1. Влияние кислотности раствора на положение и интенсивность полос поглощения (рис.1а), молярный коэффициент поглощения ϵ и распределение ионных форм фенилаланина (штриховая линия) при длине волны $\lambda_{\max} = 259$ нм, отвечающей максимуму полосы поглощения биполярной формы аминокислоты (рис.1б). Концентрации $C(\text{Phe}) = 2.0 \times 10^{-3}$ М. Значения pH: 0.5 (1), 2.0 (2), 6.8 (3), 10.0 (4), 11.3 (5), 13.0 (6).

Анализ представленных на рис.1б результатов показал, что максимальная величина молярного коэффициента поглощения падает в ряду $\epsilon(\text{Phe}^-) > \epsilon(\text{Phe}^+) > \epsilon(\text{Phe}^0)$. В диапазонах $0.5 < \text{pH} < 4.0$ и $8.0 < \text{pH} < 11.0$ доказана линейная корреляция между значением pH и величиной молярного коэффициента поглощения раствора аминокислоты (таблица).

Таблица. Оценка линейной корреляции $\epsilon = a + b \cdot \text{pH}$ между молярным коэффициентом поглощения ϵ и pH водных растворов фенилаланина.

pH	Параметры		
	$a \pm \Delta a, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$b \pm \Delta b, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	r
0.2 – 0.5	178.0 ± 1.7	0	–
0.5 – 4.0	178.6 ± 1.5	-2.2 ± 0.6	0.996
4.0 – 8.0	170.0 ± 0.8	0	–
8.0 – 11.0	83.3 ± 1.4	10.4 ± 0.2	0.997
11.0 – 13.5	202.1 ± 1.3	0	–

Полученные экспериментальные данные позволяют выполнять спектрофотометрические определения концентрации фенилаланина в растворах произвольной кислотности с учетом установленного нами вида зависимости аналитической длины волны и молярного коэффициента поглощения от величины pH.



О ходе разработки стандартных образцов состава моно- и дисахаридов

Сергеева А.С., Медведевских М.Ю.

Старший научный сотрудник

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева», Екатеринбург, Россия

E-mail: sergeevaas@uniim.ru

Содержание углеводов – один из основных показателей, определяющих пищевую ценность продуктов питания. В различных продуктах углеводы могут быть выражены разными сахарами: в молочных продуктах преобладает лактоза, в соковой продукции – фруктоза, в хлебобулочной – глюкоза, фруктоза, мальтоза. Широкая номенклатура углеводов и разнообразие их свойств обуславливает наличие большого количества методик их количественного определения, основанных на различных методах: титриметрия, поляриметрия, фотометрия, хроматография, ферментативный анализ. Для обеспечения сопоставимости результатов измерений содержания углеводов специалисты УНИИМ в 2019 году разработали первичную референтную методику измерений массовой доли углеводов в пищевых продуктах и продовольственном сырье (ФР.ПР1.31.2019.00005), которая позволяет получать результат измерений массовой доли углеводов в виде суммы массовых долей редуцирующих и нередуцирующих сахаров [1]. В то же время, для специализированной продукции, необходимо определение содержания конкретных индивидуальных сахаров [2]. В связи с этим, актуальным является разработка стандартных образцов (СО) состава моно- и дисахаридов с аттестованным значением массовой доли основного вещества (МДОВ).

В качестве материала СО были выбраны следующие высокочистые реактивы: лактоза моногидрат, D(+)-галактоза, D-глюкоза, сахароза, D-фруктоза, лактулоза. Подтверждение химической структуры материала СО проведено на Фурье-спектрометре инфракрасном Nicolet iS5 производства Thermo Fisher Scientific (США) с использованием приставки в режиме пропускания (DTGS KBr) путем сравнения с библиотечными спектрами базы данных программного обеспечения «OPUS». Количественное определение МДОК выполнено двумя способами [3]: методом йодометрического титрования на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 (прямой способ); методом массового баланса (сто минус сумма примесей) с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017 и Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208-1-2016.

Полученные результаты согласуются в пределах заявленных неопределенностей. Результаты работы будут использованы при проведении испытаний в целях утверждения типа СО состава моно- и дисахаридов, предназначенных для метрологического обеспечения средств и методик измерений углеводного состава.

Литература

1. Медведевских М.Ю., Сергеева А.С. Вопросы обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений показателей качества пищевых продуктов и продовольственного сырья // Измерительная техника. 2020, №3, с.64-70.
2. ТР ТС 027/2012 О безопасности отдельных видов специализированной пищевой продукции, в том числе диетического лечебного и диетического профилактического питания.
3. МИ 3561-2016 Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в органических веществах.



**Сопоставительный анализ химического состава газовых конденсатов****Сипонин М.А.***Студент, 2 курс магистратуры**Санкт-Петербургский горный университет,**факультет переработки минерального сырья, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: siponin@yandex.ru*

Одним из видов нефтегазового сырья является газовый конденсат, получаемый как совместно с нефтью из нефтегазоконденсатных, так и отдельно из газоконденсатных месторождений. Газовый конденсат представляет собой смесь жидких углеводородов C₄–C₅ и выше, растворенных в газовой фазе, с пределами выкипания н.к.–360 (420) °С. В земной коре газовые конденсаты находятся под высокими давлением (свыше 10 МПа) и температурой в смеси с неуглеводородными компонентами (H₂S, He, N₂, CS₂ и др.) [1].

Химический состав конденсатов различных месторождений варьируется в значительных пределах, и зависит прежде всего от глубины залегания пласта, величины пластового давления и температуры, режима эксплуатации месторождения. Знание компонентного, группового химического и фракционного составов газовых конденсатов особенно важно для определения их товарных свойств и способов переработки [2].

Цель настоящей работы – сравнительный анализ химического состава двух газовых конденсатов, получаемых от коммерческих структур, путем хромато-масс-спектрометрии (ХМС) для сравнения с составом конденсатов известных месторождений и определения методов их переработки. Анализ проводился на неполярной колонке DB-Petro 100 м x 0,25 мм x 0,5 мкм при нагреве от 50 до 290 со скоростью 10 °С/мин и последующей изотерме при 290 °С.

Групповой и фракционный составы газовых конденсатов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав газовых конденсатов

№ пробы	ГК № 1	ГК № 2
Групповой состав, %:		
Н-алканы	34,3 (C4-C28)	29,1 (C3-C23)
Изо-алканы	26,5 (C5-C20)	32,6 (C4-C20)
Нафтеновые УВ	28,3 (C6-C17)	31,3 (C6-C17)
Ароматические УВ	10,8 (C6-C15)	6,4 (C6-15)
Фракционный состав, %:		
н.к.-180	61,26	80,5
180-240	14,66	8,47
240-360	17,1	3,05
360+	4,61	0,11

По составам данные конденсаты наиболее близки к конденсату Уренгойского месторождения (1-10 % аренов, 20-60 нафтенов и 25-60 парафинов) и могут перерабатываться по аналогичной схеме. ГК № 1 имеет более тяжелый состав с высоким содержанием аренов, и может перерабатываться по нефтехимическому направлению с получением бензола, толуола, ксилолов, либо использоваться для производства автомобильных, реактивных и дизельных топлив (суммарное содержание топливных фракций 93 %). Образец ГК № 2 состоит преимущественно из бензиновых и керосиновых фракций (более 88 %), и может использоваться для получения автобензинов. Можно заключить, что метод ХМС подходит для экспресс-анализа газовых конденсатов для установления отличий между их химическими составами и выявления возможности их переработки совместно с конденсатами известного состава.

Литература

1. Потехин В.М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата. СПб.: Изд-во «Лань». 2017.
2. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой. М.: КолосС, 2012.





Хемометрическая обработка данных ИК спектроскопии для оценки параметров гепарина

Соболева П.М., Мусина К.Т.

Студент, студент

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,

Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: sobpolina@yandex.ru

Гепарин является естественным компонентом организма, необходимым для поддержания крови в жидком состоянии. Гепарин традиционно используют в клинической практике в качестве антикоагулянта прямого действия благодаря его способности значительно повышать активность антитромбина III, который ингибирует сериновые протеазы в каскаде свертывания крови. Загрязнение фармацевтического гепарина в 2007-2008 году привело к гибели людей и серьезным побочным эффектам ввиду устаревших аналитических стандартов. Это стало причиной высоких требований к качеству препаратов гепарина и непрерывного контроля как готовых препаратов, так и промежуточных продуктов. Одним из направлений исследований в этом направлении является поиск новых методов тестирования качества препаратов гепарина.

ИК спектроскопия и многомерный анализ данных представляют собой мощный инструмент для этих целей. На сегодняшний день опубликовано несколько работ об эффективности хемометрических алгоритмов в анализе гепарина и его структурных аналогов на основе данных колебательной спектроскопии [1–3], но только одна из них посвящена определению дополнительных второстепенных параметров [2].

Цель настоящего исследования - оценка пригодности ИК спектроскопии и хемометрики для выявления различных параметров гепарина в целях повышения безопасности готового продукта. На примере репрезентативного набора из 115 образцов гепарина впервые показана возможность одновременного определения нескольких качественных характеристик на основе многомерного моделирования их ИК профилей в целях повышения безопасности продукта. В частности, определяемые характеристики включали структурные особенности (Na-гепарин, Са-гепарин и гепариноиды), содержание основного вещества и примесей, производителя и источник (быки, свиньи и овцы). Метод главных компонент (МГК) использовали для изучения структуры данных, методы SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) и PLS-DA использовали для классификации образцов гепарина по различным параметрам.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ проект № 18-73-10009.

Литература

1. A. Devlin, C. Mycroft-West, M. Guerrini, E. Yates, M. Skidmore, Analysis of solid-state heparin samples by ATR-FTIR spectroscopy, BioRxiv. (2019) 538074. <https://doi.org/10.1101/538074>.
2. N.A. BURMISTROVA, B.W.K. DIEHL, P.M. SOBOLEVA, E. RUBTSOVA, E.A. LEGIN, A. V. LEGIN, D.O. KIRSANOV, Y.B. MONAKHOVA, Quality Control of Heparin Injections: Comparison of Four Established Methods, Anal. Sci. (2020) 20P214. <https://doi.org/10.2116/analsci.20p214>.
3. N. Mainreck, S. Brézillon, G.D. Sockalingum, F.X. Maquart, M. Manfait, Y. Wegrowski, Rapid characterization of glycosaminoglycans using a combined approach by infrared and Raman microspectroscopies, J. Pharm. Sci. 100 (2011) 441–450. <https://doi.org/10.1002/jps.22288>.





Исследование возможности табуляции калибровочных характеристик для газовых хроматографов, оснащенных пламенно-ионизационным детектором

Соболенко Л.Н.,^{1,2} Черепица С.В.,² Сытова С. Н.,² Шевченко Е. Д.^{1,2}

Аспирант 2-го года обучения

¹Белорусский государственный университет,
химический факультет, Минск, Беларусь

²Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
лаборатория аналитических исследований, Минск, Беларусь

E-mail: lidia.sobolenko@gmail.com

Представлены результаты экспериментальных исследований воспроизводимости относительных коэффициентов отклика (Relative Response Factor – *RRF*) пламенно-ионизационного детектора на исследуемый летучий компонент относительно этилового спирта в алкогольной продукции.

В течение нескольких лет была выполнена серия исследований метода внутреннего стандарта [1] с использованием одной и той же ГХ-ПИД системы [2-6]. Анализ средних значений полученных результатов представлен в Таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определений калибровочных коэффициентов на одной ГХ-ПИД системе в течение 2015 – 2020 гг для летучих компонентов относительно этанола

Летучий компонент	Калибровочные коэффициенты, полученные в исследовании, год					ОСКО, %
	2015 [2]	2017 [3]	2018 [4]	2019 [5]	2020 [6]	
ацетальдегид	1,451	1,309	1,402	1,313	1,391	4,5
метилацетат	1,562	1,477	1,583	1,727	1,482	6,5
этилацетат	1,201	1,082	1,308	1,125	1,064	8,7
метанол	1,217	1,264	1,252	1,291	1,251	2,1
2-пропанол	0,865	0,806	0,861	0,880	0,794	4,6
1-пропанол	0,676	0,686	0,689	0,729	0,676	3,2
изобутанол	0,579	0,576	0,574	0,597	0,570	1,8
1-бутанол	0,645	0,621	0,619	0,654	0,614	2,8
изоамилол	0,630	0,574	0,584	0,587	0,572	4,0

Анализ полученных результатов экспериментальных исследований показал, что относительное стандартное отклонение (ОСКО) значений *RRF*, полученных в течение 5 лет не превысило 9 %. Высокая воспроизводимость величин *RRF* указывает на возможность их табулирования при производстве и существенно увеличить временной интервал периодической проверки градуировочной характеристики газового хроматографа.

Литература

1. Способ определения газохроматографическим методом концентрации летучих примесей в этанолсодержащей жидкости: Евразийский патент №036994.
2. Черепица С.В. Новый метод определения количества примесей в алкогольной продукции методом газовой хроматографии // Виноделие и виноградарство. 2015, №5. с. 12-16.
3. Charapitsa S., [et al.] The establishment of metrological characteristics of the method “Ethanol as Internal Standard” for the direct determination of volatile compounds in alcoholic products // Journal of Chemical Metrology. 2018. № 1(12). p. 59-69.
4. Charapitsa S. V., [et al.] Single-laboratory validation of a gas chromatographic method of direct determination of volatile compounds in spirit drinks: Need for an improved interlaboratory study // Journal of AOAC International. 2019. № 2(102). p. 669-672.
5. Charapitsa S., [et al.] Interlaboratory study of ethanol usage as an internal standard in direct determination of volatile compounds in alcoholic products // EDP Sciences, 2019. p. 1-8.
6. Charapitsa S., [et al.] The study of the matrix effect on the method of direct determination of volatile compounds in a wide range of alcoholic beverages // Food Control. 2021. №120.





Выявление возможностей полимерных нано-ионообменников при создании моно- и многослойных покрытий в КЭ для высокоселективного определения заряженных аналитов

Соловьева Е.В., Макеева Д.В., Поликарпова Д.А.

Ассистент

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dasha.dzema@gmail.com

Капиллярный электрофорез (КЭ) зарекомендовал себя как эффективный и экспрессный метод анализа заряженных аналитов, широко востребованный в настоящее время в повседневной аналитической практике. Такие ограничения метода КЭ как сорбция аналитов на стенках капилляра, подчас недостаточная воспроизводимость анализа, решаются применением различных модификаторов фонового электролита и стенок кварцевого капилляра. В последнее время успешно зарекомендовали себя наночастицы (НЧ), формирующие прочные физически-адсорбированных покрытия стенок кварцевого капилляра с реализацией режима капиллярной электрохроматографии (КЭХ). Это, в свою очередь, позволяет регулировать селективность электрофоретического разделения аналитов и способствовать их концентрированию. Особый интерес представляют многослойные покрытия, которые могут выполнять несколько функций (обращение электроосмотического потока, предотвращение сорбции заряженных аналитов, селективное разделение нейтральных и т.д.).

Данная работа посвящена выявлению возможности создания таких полифункциональных покрытий с использованием полимерных наночастиц на основе сополимера стирола и дивинилбензола с четвертичными аммонийными группами – наноанионит (НИА) и сульфо- группами – нанокатионит (НИК) и их применению для разделения и концентрирования ионогенных аналитов в условиях КЭХ.

Предложены условия получения стационарных фаз на основе НИА, НИК, а также - комбинированных (НИА и НИК) двух- и четырехслойного покрытий; определены рабочие диапазоны pH фонового электролита (ФЭ); выявлены факторы, обеспечивающие стабильность сформированных покрытий и показана возможность селективного разделения и он-лайн концентрирования карбоновых кислот (муравьиной, щавелевой, винной, яблочной, лимонной, молочной, янтарной и уксусной), аминокислот (триптофана, тирозина, фенилаланина, 3,4-дигидроксифенилаланина) и катехоламинов (дофамин, норадреналин, адреналин, нометанефрин на новых стационарных фазах для КЭХ). Обнаружено, что наноанионит, введенный в ФЭ, может выполнить роль псевдостационарной фазы, обеспечивая селективное разделение нейтральных аналитов (ацетон, фенол, нитробензол).

Установлено, что двуслойные покрытия характеризуются большей стабильностью по сравнению с однослойными. Так, не менее 20 циклов анализа реализуется без введения НЧ в состав ФЭ с высокой воспроизводимостью величины ЭОП. Однако для достижения воспроизводимости между днями желательнее введение модификатора в состав ФЭ. Тем не менее, бóльшая плотность частиц НИА приводит к снижению селективности разделения катехоламинов за счет их удерживания, что ограничивает применение данного покрытия для их разделения.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ. Приказ Минобрнауки №54 от 26.01.2021.





Использование ГХ-МС с дополнительными методами ионизации для исследования загрязнения атмосферы Москвы

Соснова А.А.

Аспирантка 2 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: aasosnova95@gmail.com

Загрязнение окружающей среды – одна из важнейших проблем XXI века. Определение особенностей и трендов загрязнения атмосферы каждого конкретного региона позволяет выявлять источники выбросов и предотвращать ухудшение экологической обстановки на местах.

Анализ образцов снега является эффективным способом оценки долговременного загрязнения воздуха в течение всего зимнего периода. За счет низкой температуры адсорбированные во время снегопада вещества сохраняются в снежном покрове в неизменном виде. Поскольку большинство известных приоритетных загрязняющих веществ является органическими соединениями с умеренной летучестью, метод ГХ-МС наилучшим образом подходит для целей экологического мониторинга. Целевой поиск широко известных загрязняющих веществ является основным методом обработки данных, однако для получения наиболее полной картины необходимо проводить и нецелевой поиск, то есть идентификацию всех обнаруженных в пробе веществ. Часто нецелевой поиск представляет собой достаточно сложную задачу и требует использования самых мощных и современных аналитических методов для обеспечения надежной идентификации наиболее широкого спектра органических соединений. Использование масс-спектрометрии высокого разрешения позволяет установить элементный состав веществ в пробе, что, в свою очередь, позволяет не только надежно определять уже известные вещества, но и идентифицировать новые нестандартные экотоксиканты. Среди методов ионизации, совместимых с газовой хроматографией, наиболее широко используется метод электронной ионизации (ЭИ), однако использование одного этого метода на практике оказывается недостаточным.

В данной работе был проведен анализ 9 образцов снега, собранных в марте 2018 года. В дополнение к ЭИ была использована химическая ионизация (ХИ) и ионизация методом электронного захвата. В результате удалось идентифицировать и определить концентрацию более 450 веществ, включая вещества, запрещенные к использованию Стокгольмской Конвенцией. Показано, что использование ХИ в некоторых случаях повышает достоверность определения веществ за счет появления в спектре пика молекулярного иона. Метод электронного захвата оказался до 2 порядков более чувствительным в случае нитро- и полигалогенированных соединений. Таким образом, комбинация трех указанных методов ионизации показала свою эффективность для целей экологического анализа, позволив значительно повысить надежность идентификации и выявить некоторые классы веществ, которые не были ранее отмечены в атмосфере Москвы.





Реализация смешанного механизма удерживания на монолитных колонках с *in situ* функционализированными органическими сорбентами

Сотникова Ю.С.

Аспирант, 4 курс

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

E-mail: juliaj94@mail.ru

Если на одной и той же неподвижной фазе можно провести разделение в соответствии с разными механизмами удерживания (например, обращенно-фазовый/гидрофильный, обращенно-фазовый/ионообменный), то можно говорить о смешанном механизме удерживания (*mix-mode chromatography*) на данной колонке. Такая колонка позволяет разделять соединения, которые не удерживаются или плохо удерживаются в типичных системах с обращенной фазой. Особенно это касается полярных и заряженных молекул, что является особенно актуальным для фармацевтической и биохимической промышленности [1].

В данной работе исследованы хроматографические свойства колонок, на которых реализуется обращенно-фазовый или гидрофильный механизм удерживания в зависимости от условий хроматографирования. Данные колонки приготовили на основе сополимера стирола, дивинилбензола и 4-винилбензилхлорида, модифицированного 1-метилимидазолом и 4-метилпиридином. Благодаря модифицированию хлорметильных групп исходного монолита перечисленными реагентами на поверхности неподвижной фазы образуются ионные пары, состоящие из катиона имидазолия или пиридиния и анион-хлорида. При хроматографировании тестовых веществ при различном составе подвижной фазы, в качестве которой использовали смесь ацетонитрила и воды, установлено, что приготовленные колонки способны разделять анализируемые вещества по гидрофильному и обращенно-фазовому механизмам удерживания в зависимости от состава подвижной фазы. Определены диапазоны составов подвижной фазы, при которых реализуется преимущественно гидрофильный или обращенно-фазовый механизмы на примере хроматографирования тестовых аналитов с различными химическими свойствами (кислотные, основные, нейтральные).

Используя модель линейных отношений энергий сольватации, показано, что в зависимости от состава подвижной фазы (ацетонитрил/0.3 % водный раствор трифторуксусной кислоты (ТФК)) фактор удерживания тестовых соединений определяется разными типами межмолекулярных взаимодействий. Сравнение проводили с типичной обращенно-фазовой насадочной колонкой на основе органического полимера (стирол/дивинилбензол) Диасфер-250-Ст. Установлено, что независимо от состава подвижной фазы (ацетонитрил/ТФК) на монолитных функционализированных сорбентах лучше удерживаются вещества с кислотными свойствами, чем с основными. В то время, как на колонке сравнения практически не удерживаются вещества ни с кислотными, ни с основными свойствами. Выявлено, что при увеличении доли ацетонитрила в подвижной фазе на монолитных колонках происходит уменьшение вклада гидрофобности неполярной матрицы монолита в величину фактора удерживания. Так, при доле ацетонитрила в подвижной фазе 93 об. % функционализированные монолитные колонки работают в режиме хроматографии гидрофильных взаимодействий.

Представлены примеры разделений на приготовленных колонках в различных режимах хроматографирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90006.

Литература

1. Zhang K., Liu X. Mixed-mode chromatography in pharmaceutical and biopharmaceutical applications // J. Pharm. Biomed. Anal. 2016. Vol. 128. P. 73–88.





Микроэкстракционное выделение полициклических ароматических углеводородов из сложных по составу матриц

Степанова К.А., Тимофеева И.И., Булатов А.В.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kiwi_k@bk.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют большой класс органических соединений, которые состоят из двух и более конденсированных бензольных колец. Данные соединения в основном образуются в результате неполного сгорания или пиролиза органических веществ и в ходе различных промышленных процессов [1]. Люди подвергаются воздействию ПАУ различными путями. Основным из них являются продукты питания и питьевая вода [2]. Ввиду канцерогенности и генотоксичности данных соединений, важной задачей аналитической химии является контроль содержания ПАУ в продуктах питания и объектах окружающей среды.

На сегодняшний день разработано множество разнообразных методов определения ПАУ в различных продуктах питания, но подавляющая их часть предполагает использование больших объемов токсичных органических растворителей, а также в целом они являются время- и трудозатратными. Принимая во внимание сложный состав матриц пищевых продуктов и низкое содержание целевых аналитов, важным этапом любого химического анализа остается пробоподготовка, основанная на методах разделения и концентрирования. Наибольшей популярностью пользуются экстракционные методы, такие как жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ЖЖМЭ), дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ), капельная микроэкстракция, твердофазная экстракция (ТФЭ) и другие. В данном исследовании была разработана новая схема дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции аналитов из водных проб с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве диспергатора. Было обнаружено, что карбоновые кислоты со средней длиной углеводородной цепи в присутствии их солей способны образовывать эмульсии. В таких смесях соли карбоновых кислот выступают в качестве диспергатора и способствуют образованию мелких капель избытка карбоновой кислоты в гидрофильной эмульсии [3]. При добавлении гидрофильной эмульсии к жидкофазной пробе ПАУ наблюдалось выделение супрамолекулярной фазы на поверхности системы, содержащей аналиты. В ходе работы были оптимизированы следующие параметры: состав экстракционной смеси, концентрация гидроксида натрия, соотношение объема пробы и объема экстрагента, время экстракции и pH пробы. Пределы обнаружения составили от 0,02 до 0,04 мкг/л, а время пробоподготовки занимает менее 4 минут. Таким образом, данную схему можно охарактеризовать как простую, чувствительную и быструю в выполнении. Предложенная методика была успешно применена для ВЭЖХ-ФЛ определения ПАУ в напитках, а ее правильность была проверена методом «введено-найдено».

Литература

1. Park, J.-H., Penning, T.M., Stadler, R.H., Lineback, D.R. Process-induced Food Toxicants — Occurrence, Formation, Mitigation and Health Risks, John Wiley & Sons, New Jersey. 2009.
2. European Food Safety Authority. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food, Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain // The EFSA Journal, 2008, 724. p. 1-114.
3. Ruiz, F.-J., Rubio, S., Perez-Bendito, D. Tetrabutylammonium-induced coacervation in vesicular solutions of alkyl carboxylic acids for the extraction of organic compounds // Analytical Chemistry. 2006, 78. p. 7229–7239.





Определение мочевой кислоты в проточной электрохимической ячейке, изготовленной с помощью 3D-печати

Стойков Д.И.

Аспирант, 3 год обучения

Казанский Федеральный университет,

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

E-mail: Der.Knight@yandex.ru

На сегодняшний день одним из важнейших направлений исследований в области медицины является разработка методов индивидуального подхода к пациентам, учитывающего их биохимические особенности и реакцию на лекарственные препараты. Указанное направление (персонализированная медицина) предполагает развитие новых средств диагностики, в частности, в связи с необходимостью получения надежной и своевременной информации о медицинских показателях у постели больного, в том числе вне лечебного учреждения.

Нами разработана система проточного электрохимического анализа мочевой кислоты – метаболита, выступающего в качестве биомаркера патологических процессов в выделительной системе человека. Для этого была спроектирована и изготовлена с помощью 3D-печати из полилактида проточная ячейка со сменным реактором, на поверхности которого иммобилизовали посредством карбодиимидной сшивки уриказу. Полилактид – биоразлагаемый, биосовместимый и легко обрабатываемый материал, широко применяемый в биомедицине. 3D-печать по технологии FDM обеспечивает высокую скорость изготовления и воспроизводимости формы и размеров элементов ячейки, гибкость соответствующего производства и возможность легкой и быстрой корректировки параметров ячейки в зависимости от поставленной задачи. Проведен скрининг условий иммобилизации фермента, обеспечивший устойчивость его функционирования в проточных условиях и воспроизводимость характеристик удельной активности при измерении сигнала.

В качестве рабочего электрода использовали печатный планарный электрод, изготавливаемый на поликарбонатной основе с помощью четырехпроходной трафаретной печати. Электрод модифицировали углеродной чернью, вносимой в виде суспензии в пропиленкарбонате, и медиаторами электронного переноса. Проведено сравнение возможностей использования в составе модифицирующего слоя пиллар[5]арена и электрополимеризованных фенотиазиновых красителей (сополимер тионина и метиленового синего). Оптимизированы протоколы модификации стеклоуглеродного электрода для достижения минимальной трудоемкости изготовления и максимальной воспроизводимости электрохимических характеристик покрытия. Установлено, что модифицирующее покрытие из полимерных форм красителей, получаемых в одну стадию поверх слоя углеродной черни (2 стадии процесса), отличалось улучшенными электрохимическими характеристиками и меньшей трудоемкостью изготовления по сравнению с покрытием, получаемым при последовательном раздельном нанесении всех компонентов. Проведено тестирование различным образом модифицированных электродов в растворах пероксида водорода – продукта ферментативной реакции.

Для измерения концентрации мочевой кислоты через ячейку с реактором с иммобилизованным ферментом в режиме постоянного потока носителя (скорость потока 0.1 мл/мин) пропускали раствор аналита и регистрировали в хроноамперометрическом режиме сигнал сополимера тионина и метиленового синего. Проточная ячейка показала высокую воспроизводимость отклика и возможность регистрации $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М мочевой кислоты в модельных растворах и образцах искусственной урины. Обсуждается возможное влияние компонентов биологических жидкостей и адаптации проточной ячейки для измерения других метаболитов – субстратов оксидоредуктаз.

Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант № 20-33-90107).





Разработка способа скрининга лекарственных соединений в биологических жидкостях методом масс-спектрометрии с ионизацией излучением лазерно-индуцированной плазмы при атмосферном давлении

Тимакова С.И.,¹ Кравец К.Ю.,¹ Иванов Д.С.²

И. о. младшего научного сотрудника

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: timackovasvet@yandex.ru

Разработан новый способ скрининга лекарственных соединений в биологических жидкостях методом масс-спектрометрии с ионизацией излучением лазерно-индуцированной плазмы при атмосферном давлении (APLPI) [1]. Инструментальная реализация способа базируется на его сочетании с масс-анализатором “Orbitrap” и термодесорбционным вводом пробы. Генерацию плазмы осуществляли путем воздействия излучения Nd:YAG лазера на металлическую мишень, расположенную вблизи входного отверстия масс-спектрометра. Анализируемые жидкие пробы объемом до 10 мкл помещали в микрокювету из нержавеющей стали и нагревали индукционным способом. Десорбированные молекулы аналита поступали в зону ионизации, а полученные ионы детектировались в масс-анализаторе.

В докладе представлены результаты исследования факторов, определяющих эффективность ионизации при анализе модельных растворов: состав атмосферы в зоне воздействия плазмы, температура транспортного капилляра и геометрический фактор. На основе полученных результатов найдены оптимальные условия анализа. Показано, что для увеличения чувствительности и воспроизводимости анализа в зону ионизации необходимо подавать азот с парами воды. Изучены метрологические характеристики на примере определения хлоропирамина, ибупрофена и лидокаина. Основными каналами ионизации исследованных соединений являются протонирование и присоединение иона аммония.

Показано, что метод APLPI позволяет проводить прямой анализ биологических жидкостей (мочи и плазмы крови) без пробоподготовки. При этом длительность анализа не превышает 1 минуты. Однако на результаты анализа существенным образом влияют матричные эффекты и, главным образом, эффекты подавления ионизации, что приводит к значительному уменьшению чувствительности и воспроизводимости. Поэтому в разработанном способе скрининга лекарственных соединений предложено использовать стандартные способы жидкость-жидкостной экстракции.

Проведено сравнение методов APLPI и электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении (ЭРИАД) при определении лекарственных соединений. Показано, что по чувствительности метод APLPI не уступает ЭРИАД.

Литература

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



**Лактатные биосенсоры на основе мембран алкоксисилан - Nafion для анализа пота****Тихонов Д.В., Щербачёва Е. В., Карпова Е.В.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: tihonov.dv98@gmail.com*

Определение концентрации лактата в биологических жидкостях является важной задачей в области медицинской диагностики и спортивной медицины. Для решения данной задачи зачастую применяются электрохимические биосенсоры на основе иммобилизованного фермента – лактатоксидазы.

Ранее был разработан способ иммобилизации фермента из смеси алкоксисилан-Nafion [1]. Линейный диапазон определяемых концентраций (ЛДОК) для биосенсоров, изготовленных по такой технологии, составляет 1 мкМ – 1 мМ, динамический – до 50-80 мМ лактата. Однако возможные значения концентраций лактата в крови и в поте выходят за рамки ЛДОК таких биосенсоров. В связи с этим было необходимо разработать новый подход иммобилизации фермента, позволяющий получать биосенсоры с расширенным и сдвинутым в область высоких концентраций лактата линейным диапазоном.

В настоящей работе предложен способ иммобилизации лактатоксидазы в мембрану на основе γ -аминопропилтриэтоксисилана с последующим нанесением на поверхность биосенсора спиртового раствора Nafion. В качестве трансдьюсера в данном случае выступает Берлинская лазурь – высокоэффективный электрокатализатор восстановления пероксида водорода [2]. Предполагается, что пленка Nafion затрудняет диффузию лактата в мембрану с ферментом, что позволяет сместить ЛДОК в область высоких значений.

Аналитические характеристики биосенсоров на основе мембран с концентрацией Nafion от 2 до 5% определяли в режиме хроноамперометрии (0 В отн. ХСЭ). Показано, что нанесение пленки Nafion действительно приводит к смещению верхней границы ЛДОК лактата.

Наилучшие результаты показали биосенсоры, для изготовления которых использовали раствор Nafion с концентрацией 4%: ЛДОК составляет от 0,5 до 100 мМ лактата, динамический диапазон – до 500 мМ, что полностью перекрывает диапазон концентраций лактата в поте. Кроме того, такой биосенсор характеризуется высокой операционной стабильностью: после более 30 часов непрерывного измерения в растворе 20 мМ лактата сохраняется не менее 50% от первоначального значения токового отклика.

Разработанные биосенсоры были протестированы на образцах пота с использованием тонкослойной ячейки, изготовленной на 3D-принтере. Полученные результаты подтверждены альтернативным методом анализа.

Литература

1. Pribil M. M., Laptev G. U., Karyakina E. E., Karyakin A. A. Noninvasive hypoxia monitor based on gene-free engineering of lactate oxidase for analysis of undiluted sweat. *Analytical Chemistry*. — 2014. — Vol. 86. — P. 5215–5219.
2. Karyakin A. A. Advances of prussian blue and its analogues in (bio)sensors. *Current opinion in electrochemistry*. — 2017. — Vol. 5. — P. 92–98.





Определение условий получения модифицированных сорбентов на основе анионитов АН-31 и АРА-8п

Увайсова С.М.,¹ Бабуев М.А.²

Научный сотрудник лаборатории КИПР

¹Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Махачкала, Россия

²Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: smuvaisova@mail.ru

Полимерные хелатообразующие сорбенты обеспечивают избирательное извлечение тяжелых металлов из сложного состава. Преимуществом модифицированных сорбентов, которые получают сорбцией органических реагентов обычными ионообменниками является простота их получения [1, 2]. При выборе носителя необходимо учитывать наличие функционально-аналитических групп, которые обеспечивают селективное извлечение тяжелых металлов. Азосоединения на основе роданина и ароматических аминов, содержащих солеобразующие группы ($-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$) представляют интерес для определения тяжелых металлов [3]. Создание новых комплексообразующих сорбентов и использование их для концентрирования и разделения элементов является одним из перспективных направлений аналитической химии.

Целью данной работы является изучение условий модифицирования анионитов АРА-8п (Cl^- - форма) и АН-31 (OH^- - форма) аналитическим органическим реагентом 5-(4-карбоксифенил-азо)-роданин [4].

Для установления структуры реагента и модифицированных сорбентов сняты ИК-спектры. Структура реагента подтверждена исследованием поверхности сканирующим электронным микроскопом – ASPEX Express на базе EDX детектора OmegaMax.

Для установления длины волны, при котором наблюдается максимальное поглощение, сняты спектры синтезированного реагента в интервале значений pH 1.0-12.0. Максимальная оптическая плотность наблюдается при длине волны $\lambda=420$ нм. При pH 12.0 и больше максимум смещается bathochromно.

Результаты изучения влияния pH раствора показывают, что максимальная сорбция реагента наблюдается при pH 5.0-9.0. Учитывая, что растворимость реагента выше в щелочной среде, последующие эксперименты проводили при pH=9.0. Экспериментально изучено влияние времени контакта фаз. Сорбционное равновесие достигается при перемешивании в течение 10 минут для АРА-8п и 30 минут АН-31, что свидетельствует о достаточно быстром достижении равновесия в изучаемых системах.

Статическая емкость АН-31 и АРА-8п по сорбируемому реагенту, определенная по изотерме сорбции, составила 0.5 ммоль/г и 1.18 ммоль/г соответственно.

В качестве элюентов выбраны растворы HCl , NaCl , NaOH различных концентраций, так как они могут быть потенциальными десорбентами для тяжелых металлов с модифицированных сорбентов. Как показывают полученные результаты, наиболее стабильным является сорбент на основе анионита АРА-8п. С сорбента на основе анионита АН-31 растворы HCl и NaCl существенно не десорбируют. Растворы NaOH с концентрацией 1 М значительно десорбируют реагент с анионита АН-31, а при концентрации 2 М и более наблюдается полная десорбция.

Литература

1. Штокало М.И., Костенко Е.Е., Жук. И.З. // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. № 6. С. 1093-1097.
2. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. Москва, Наука, 2007, 330 с.
3. Прописцова Р.Ф., Саввин С.Б. // Журнал аналитической химии. 1973. Т. 28. № 2. С. 2277-2283.
4. Грищук А.П., Баранов С.Н. // Журнал аналитической химии. 1958. Т. 28. № 4. С. 896 – 900.



Оптимизация методики получения голограмм с наибольшей дифракционной эффективностью

Умралиева А.Н.

Студентка, 2 курс магистратуры

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

E-mail: alina.u97@gmail.com

Голографические сенсоры являются аналитическими устройствами, которые рассеивают узкополосное излучение в диапазоне от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона и применяются для обнаружения и количественной оценки анализируемых веществ и/или физических параметров. Они способны изменять свои оптические характеристики при взаимодействии с анализируемым веществом[1].

Качество восстановленных голограммой волновых фронтов зависит, прежде всего, от яркости восстановленного изображения, определяемого дифракционной эффективностью голограмм. Эта величина показывает, какая доля световой энергии восстанавливающей волны после дифракции на голограмме переходит в восстановленную волну, распространяющуюся в первом порядке дифракции.

Одним из вариантов повышения дифракционной эффективности является оптимизация получения фоточувствительного коллоидного AgBr в полимерном носителе голограмм. Для этого был проведен ряд экспериментов, где изменялись параметры, такие как характеристики растворов AgNO₃ и KBr, условия введения раствора KBr и параметры записи голограмм. Критерием оптимизации является интенсивность голограмм и наличие провала в спектре пропускания голографического сенсора (минимум на кривой частного от деления кривой пропускания на спектр лампы накаливания), что свидетельствует о высокой дифракционной эффективности (рис.1а, б).

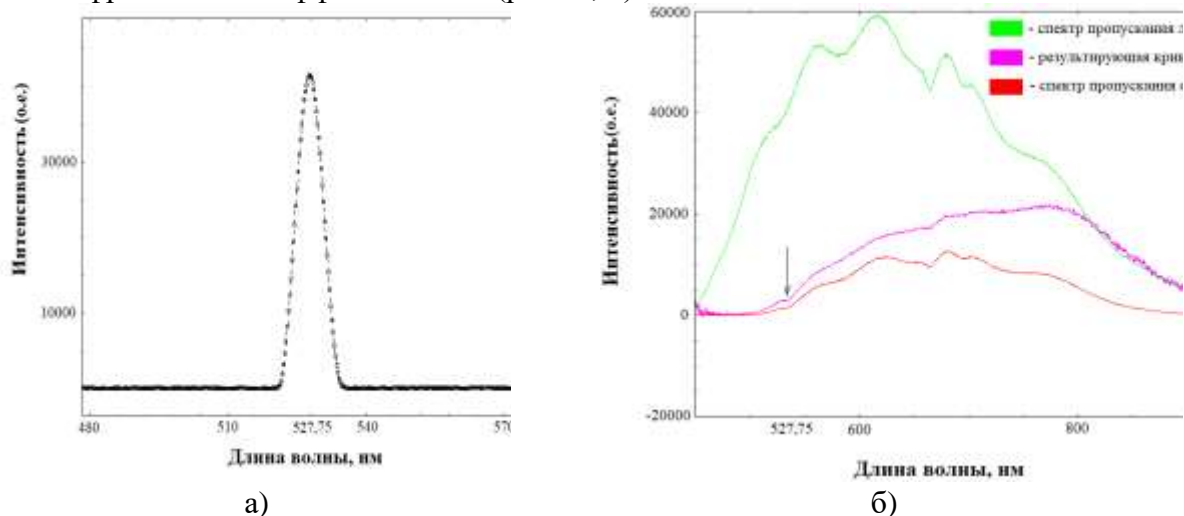


Рис.1. а) Спектр отражения голографического сенсора, б) Спектр пропускания голографического сенсора с провалом при 527,75 нм

Наиболее яркие и однородные голограммы получаются при диффузионном введении KBr (перемешивание 10 мин в 2% растворе в ДМСО/вода) с последующим синтезом AgBr в полимерном носителе при наложении образца на 0,2 М водный раствор AgNO₃ и экспозиции во встречных пучках светодиодного лазера (532 нм, 1,5 Вт, 2-10 сек). Несмотря на высокую интенсивность голограмм, на графике пропускания в большинстве случаев наблюдается минимальный провал, что свидетельствует о низкой дифракционной эффективности.

Литература

1. Yetisen A. K., Naydenova I., Vasconcellos F. da S., Blyth J., and Lowe C.R. Holographic Sensors: Three-Dimensional Analyte-Sensitive Nanostructures and Their Applications// Chemical Reviews – 2014. – 114, 10654-10696.

Формирование комплексов люминесцентных и магнитных наночастиц в присутствии ионов тяжелых металлов для их обнаружения в водных средах

Фалко А. О.

Стажер младшего научного сотрудника

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

E-mail: aisakataig7@gmail.com

Магнитные наночастицы (МНЧ) и люминесцентные квантовые точки (КТ) активно используются в наносенсоринге для обнаружения ионов тяжёлых металлов [1], [2]. Полученные высокотемпературным синтезом МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{CdS}$ [3] и КТ $\text{CdSe}@ \text{ZnCdS}$ (рис. 1, а, б) были солюбилизированы в водной среде лигандным обменом на октантиол и последующей инкапсуляцией поли(малеиновым ангидридом, 1-тетрадеценом), модифицированным реагентом Жирара Т (70% избыток) и метил-ε-аминокапроатом (2 «якорные» карбоксильные группы на одну полимерную цепь).

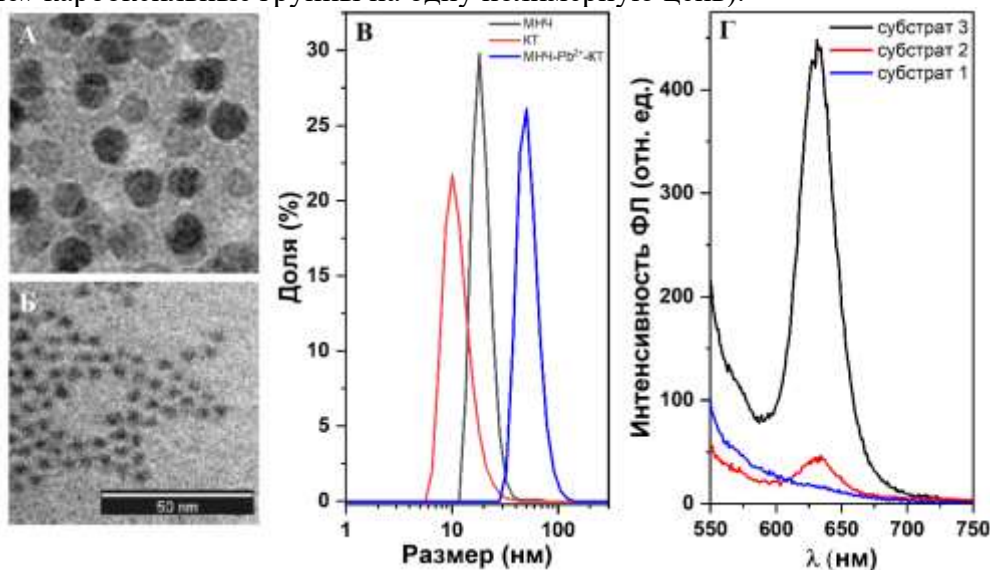


Рисунок 1. ПЭМ-фото МНЧ (а) и КТ (б), распределения частиц по гидродинамическому диаметру (в), спектры ФЛ растворов (г).

Водные коллоидные растворы МНЧ ($5,38 \times 10^{-8}$ М) и КТ ($1,08 \times 10^{-7}$ М) смешивались в присутствии Pb^{2+} (8×10^{-12} М) при $\text{pH}=6.1$. Увеличение гидродинамического диаметра частиц (рис. 1, в) может свидетельствовать об образовании комплекса МНЧ- Pb^{2+} -КТ. К трём коллоидным раствора, содержащие 1) КТ, 2) КТ и МНЧ, и 3) КТ, МНЧ и Pb^{2+} , в которые погружался субстрат (мембранный фильтр с $d_{\text{пор}}=0.2$ мкм), прикладывали магнитное поле. Сепарирование МНЧ с КТ наблюдалось только в растворе 2 и 3. С извлеченных субстратов снимали спектры фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 1, г). Интенсивность пика ФЛ с субстрата из раствора 3 значительно больше, чем с субстрата из раствора 2. Это доказывает формирование гибридных комплексов МНЧ с КТ в присутствии ионов Pb^{2+} в растворе 3. Слабая ФЛ от субстрата из раствора 2 объясняется увлечением КТ МНЧ под действием магнитного поля.

Литература

1. Jung, J. Functionalized Magnetic Nanoparticles as Chemosensors and Adsorbents for Toxic Metal Ions in Environmental and Biological Fields // *Chemical Society Reviews*. 2011, № 40(9), p. 4464–4474.
2. Wu, P. Semiconductor Quantum Dots-Based Metal Ion Probes // *Nanoscale*. 2014, № 6(1), p. 43–64.
3. Jie, G. Novel Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Cdse}$ Composite Quantum Dot-Based Electrochemiluminescence Detection of Thrombin by a Multiple DNA Cycle Amplification Strategy // *Analytical Chemistry*. 2012, №84(6), p. 2811–2817.



Флуоресцентное определение общего содержания гуминов в водах с использованием многомерных градуировочных моделей

Ферубко А.О., Крылов И.Н.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: ferubko1999@yandex.ru

В Мировом океане содержание органического углерода составляет $\sim 10^{12}$ т. Глобальный биогеохимический цикл углерода во многом определяет климат, количество и разнообразие живых организмов. Поэтому его изучение является актуальной и важной задачей. Значительная часть органического углерода в водах находится в виде гуминовых веществ (ГВ). Для количественного определения ГВ активно используются оптические, экстракционные методы, и, поскольку, содержание ГВ в морских акваториях невелико использование флуориметрических методов представляется наиболее перспективным. Учитывая разнообразие ГВ, для их определения наилучшим образом подходят 3-х мерные спектры флуоресценции возбуждения-регистрации, а для их интерпретации различные хемометрические методы.

Для построения модели использовали 35 растворов из 5 типов ГВ и 2-х аминокислот, общее содержание ОВ варьировалось от 25 до 61 мкг/л. Для всех образцов были зарегистрированы спектры флуоресценции возбуждения-регистрации. Перед построением многомерных градуированных моделей для определения содержания ГВ производилась предобработка спектров флуоресценции: антистоксову область всех спектров заполняли нулями, удаляли сигнал флуоресценции в коротковолновой области (менее 240 нм), поскольку источник сигнала в этом диапазоне не до конца понятен, Сигналы упругого и комбинационного рассеяния также удаляли, и затем интерполировали данные в этих областях. Данные были разделены на обучающий (30 образцов) и тестовый (5 образцов) наборы. Для выбора оптимальных параметров моделей применяли кросс-валидацию к обучающему набору спектров. Были построены многомерные градуировочные модели с использованием наиболее распространённых алгоритмов PLS1, PLS2, для предсказания общего содержания ГВ, Тирозина и Триптофана. Также нами был протестирован модифицированный алгоритм N-PLS [1], его особенностью является то, что входные данные представляются не в виде матрицы, а в виде тензора. Поскольку регистрация 3-х мерных диаграмм затруднена при работе в полевых условиях, особенно, при использовании проточных систем нами был рассмотрен метод N-PLS в качестве метода, позволяющего осуществить выбор переменных, для определения оптимального набора длин волн для количественного определения ГВ. Для реализации метода N-PLS было проведено центрирование спектров. При помощи кросс-валидации, делили обучающий набор на обучающий (24 образца) и тестовый (6 образцов) поднаборы. Затем начинали процесс обучения при числе компонент 1. Получали матрицу компонент и регрессионные коэффициенты, откуда получали тензор, который вычитали из исходного тензора. При помощи регрессионных коэффициентов получали вектор, который вычитали из исходного вектора концентраций. Затем проводили проверку на тестовом поднаборе с одной компонентой, и проводили проверку на тестовом наборе. Затем повторяли весь алгоритм для числа компонент от 1 до 20. Полученные результаты сравнивали с результатами, полученными алгоритмами PLS1, PLS2. Далее производили выбор переменных, повторяя алгоритм N-PLS для различных наборов переменных.

Литература

1. Smilde, A. Multi-Way Analysis with Applications in the Chemical Sciences. Multi-Way Analysis with Applications in the Chemical Sciences / A. Smilde, R. Bro, P. Geladi. – WILEY. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 369 p.





Характеристические профили объектов со сложной матрицей, определение антиоксидантов полифенольного типа в образцах зеленого чая

Фомичева М.А., Деев В.А.

Студентка, 1 курс бакалавриата

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

E-mail: 4269153@mail.ru

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

Целью данной работы является определение антиоксидантов полифенольного типа в селекционных и коммерческих образцах зеленого чая с дальнейшей хемометрической обработкой полученных данных для обнаружения биомаркеров качества зеленого чая и адаптация разработанного подхода к анализу других объектов со сложной матрицей.

В работе найдены условия селективного разделения полифенольных антиоксидантов и кофеина методами ТСХ, ОФ-ВЭЖХ с МС и УФ детектированием. Применение разработанной методики позволило получить характеристические хроматографические профили образцов зеленого чая, включая селекционные, предоставленные Институтом цветоводства и субтропических культур г. Сочи. Для проведения хемометрической обработки нами использован пакет программ RStudio. Применение метода главных компонент позволило добиться разделения образцов на два кластера: селекционные и коммерческие образцы. Анализ графика нагрузок первой главной компоненты позволил выявить доминирующие аналиты (галловая кислота, галлокатехин, кофеин, эпигаллокатехин галлат и эпикатехин галлат), определяющие различие исследуемых образцов зеленого чая. В селекционных образцах содержание полифенолов оказалось значительно выше по сравнению с остальными, что свидетельствует о его высоком качестве [3].

Подобный подход – получение характеристических хроматографических профилей биологически активных аналитов с последующей хемометрической обработкой – апробирован и при анализе биологических жидкостей с целью классификации по принципу «норма» / «патология».

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному Образовательному Центру по направлению «Химия. Научный парк СПбГУ» за предоставленное оборудование. Авторы также выражают благодарность научному руководителю группы Карцовой Анне Алексеевне.

Литература

1. Gotti R., Amadesi E., Fiori J., Bosi S., Bregola V., Marotti I., Dinelli G. Differentiation of modern and ancient varieties of common wheat by quantitative capillary electrophoretic profile of phenolic acids. *Journal of Chromatography A*, 2018, vol. 1532, pp. 208–215. doi: 10.1016/j.chroma.2017.11.058.
2. Lazarova I., Zengin G., Gevrenova R., Nedialkov P., Aneva I., Aumeeruddy M. Z., Mahomoodally M. F. A comparative study of UHPLC/Orbitrap MS metabolomics profiles and biological properties of *Asphodeline taurica* from Bulgaria and Turkey. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2019. vol. 168. pp. 174-180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.02.008>
3. Ye Y., Yan J., Cui J., Mao S., Li M., Liao X., Tong H. Dynamic changes in amino acids, catechins, caffeine and gallic acid in green tea during withering. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2018. vol. 66. pp. 98-108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.12.008>.





Спектрофотометрическое определение флавоноидов с использованием новых оптических сенсорных систем на основе треугольных нанопластинок серебра

Фурлетов А.А.

Аспирант 3 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: aleksei_furletov@mail.ru

В последнее десятилетие треугольные нанопластины (ТНП) серебра привлекают все большее внимание исследователей в связи с наличием у них необычных оптических свойств, связанных с анизотропией. Эти свойства обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса, которое проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и сильной ее зависимости от формы, размера и степени агрегации наночастиц.

Одним из важных направлений, в котором мог бы быть востребован потенциал ТНП серебра, является определение биологически активных соединений, в частности, флавоноидов. Флавоноиды представляют собой широко распространенные природные антиоксиданты, обладающие иммуностимулирующей, противоопухолевой, противоаллергической и противовоспалительной активностью. Поиск недорогих, экспрессных и чувствительных способов определения флавоноидов является актуальной задачей аналитической химии.

Цель настоящей работы заключалась в разработке нового способа определения флавоноидов с использованием оптических сенсорных систем на основе ТНП серебра.

Осуществлен борогидридный синтез ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поли(N-винил-2-пирролидоном). Полученные наночастицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и спектрофотометрии. Установлено, что ТНП серебра характеризуются средней длиной ребра (52 ± 4) нм, толщиной (3.8 ± 0.3) нм, электрокинетическим потенциалом $-(27 \pm 4)$ мВ и полосой поверхностного плазмонного резонанса в области 620 – 700 нм.

Показано, что взаимодействие ТНП серебра с флавоноидами в присутствии нитрата серебра(I) сопровождается батохромным смещением и увеличением интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц при длине волны 625 нм, что может быть положено в основу способа определения флавоноидов. Предполагаемый механизм взаимодействия включает восстановление ионов Ag^+ до металлического серебра под действием флавоноидов и его осаждение на поверхности наночастиц-затравок. Изучено влияние pH, времени взаимодействия, концентрации реагентов и посторонних соединений на величину аналитического сигнала. Пределы обнаружения флавоноидов в подобранных оптимальных условиях уменьшаются в ряду дигидрокверцетин > кверцетин > рутин > морин и составляют 2.1, 1.3, 1.2 и 0.9 мкМ соответственно. В присутствии хризина, нарингина и нарингенина изменения спектральных характеристик ТНП серебра не происходит. Диапазон определяемых содержаний всех флавоноидов составляет 5 – 100 мкМ. Относительное стандартное отклонение результатов определений не превышает 0.04. Показано, что определению флавоноидов не мешает 1000-кратный избыток распространенных катионов и анионов.

Предложенный в работе подход успешно использован для определения флавоноидов в реальных объектах — лекарственных препаратах и продуктах питания. Для подтверждения правильности определения флавоноидов изучаемые объекты проанализированы также методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с амперометрическим детектированием аналитического сигнала. Достоинствами разработанного подхода являются простота, экспрессность, хорошие аналитические характеристики и легкость реализации тест-варианта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90019.





Амперометрическое детектирование 5-гидрокситриптофана и витамина В1 на модифицированной наночастицами золота двухэлектродной системе в условиях проточно-инжекционного анализа

Хайруллина Д.Ю., Лексина Ю.А., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: khairullinadarina@gmail.com

Витамин В1 и 5-гидрокситриптофан (5-НТР) играют важную роль в работе центральной нервной системы и головного мозга. 5-гидрокситриптофан необходим для синтеза серотонина и мелатонина, адаптирует организм к смене часовых поясов и изменению режима дня, улучшает качество сна, повышает настроение, эмоциональный фон, снижает стрессовые реакции, раздражительность, утомляемость, повышает работоспособность. Витамин В1 улучшает состояние нервной системы и снижая остроту реакции на раздражители, он требуется для превращения пищи в энергию и обеспечивает питание мозга. Анализ в потоке жидкости является одним из распространенных способов автоматизации процесса, обеспечивающий высокую чувствительность определения и широкий линейный динамический диапазон при относительно низкой стоимости оборудования.

Целью данной работы являлось определение возможности амперометрического детектирования 5-НТР и витамина В1 на двойном планарном электроде (ДПЭ), модифицированном наночастицами золота, в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА).

На углеродных электродах 5-НТР и витамин В1 окисляются в одной области потенциалов, поэтому их определение при совместном присутствии осложнено перекрыванием пиков. Наночастицы золота, иммобилизованные на поверхность углеродного электрода, проявляют каталитическую активность при окислении рассматриваемых соединений. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления субстратов на химически модифицированном электроде (ХМЭ) по сравнению с немодифицированным электродом. Каталитический отклик полученного ХМЭ отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

Разработан способ амперометрического детектирования 5-НТР и витамина В1 на ХМЭ в условиях ПИА. В качестве детектора использована модифицированная наночастицами золота двухэлектродная система. Установлено, что при параллельном расположении рабочих электродов возможно одновременное определение 5-НТР и витамина В1 при двух различных потенциалах. Определены рабочие условия регистрации сигналов на модифицированной наночастицами золота двухэлектродной системе в условиях потока. При этом линейная зависимость тока пика от концентрации аналита наблюдается в интервале от 5×10^{-9} до 5×10^{-3} М для 5-НТР и от 5×10^{-10} до 5×10^{-3} М для витамина В1. При использовании ХМЭ в проточной ячейке без обновления поверхности электродов в течение суток воспроизводимость сигнала достаточно устойчива ($S_r < 2.0\%$).

Предложенный способ отличается простотой, воспроизводимостью и экспрессностью метода анализа и позволяет проводить селективное определение 5-НТР и витамина В1 с высокой чувствительностью в лекарственных средствах.





Оптимальное правило округления значений m/z до целочисленных

Хрисанфов М.Д.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: khrisanfovMike@gmail.com

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием является одним из самых эффективных методов идентификации и определения компонентов сложных смесей летучих и термостабильных органических соединений. Сырые ГХ/МС данные сначала регистрируют при использовании программного обеспечения, поставляемого с прибором. Перед проведением поиска по базам данных значения m/z в экспериментальных масс-спектрах низкого разрешения, представленные, как правило, в формате чисел с плавающей точкой, округляются автоматически до целых. Округление различными программами проводится по разным алгоритмам и может приводить к различным результатам (масс-спектры, отвечающие одному времени удерживания, могут совпадать не полностью). Такие различия в масс-спектрах, обусловленные округлением, могут влиять на результаты идентификации соединений.

В данной работе выяснили, какие правила округления используются в ряде популярных программ, предназначенных для обработки ГХ/МС данных, а также предложили оптимальное правило округления, проанализировав плотность распределения числа возможных фрагментных ионов в зависимости от значения m/z . Для построения этого распределения использовали два набора модельных данных: для формирования первого набора рассчитали все теоретически возможные фрагменты для органических соединений из базы данных NIST'17 с молекулярной массой менее 800 Да; для второго – использовали реально существующие органические вещества, представленные в базе данных PubChem с массой до 600 Да. Общее число рассмотренных брутто-формул ионов для первого набора составило 14.3 млн, а для второго – 1.5 млн (все со значением $m/z < 600$ Да). Алгоритмы округления сравнили, оценив число случаев, когда получаемое целочисленное значение зависит только от случайных приборных погрешностей. Из числа рассмотренных программ наилучшие результаты были получены для AMDIS. Учитывая высокую популярность AMDIS, этот алгоритм округления можно рекомендовать к использованию в других программных продуктах, что обеспечит идентичность получаемых результатов. Другим возможным решением проблемы округления может быть отказ от округления до целочисленных значений m/z в масс-спектрах низкого разрешения.



**Определение фенолов в снежном покрове г.Барнаула****Хумонина О.В., Темерев С.В.***Аспирант, 1 курс**Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия**E-mail: oksana.gorbatschowa.95@mail.ru*

В статье проведен химический мониторинг загрязнения снежного покрова фенольными соединениями. Качественный анализ снежного покрова позволяет получить достоверную информацию о мощности диффузных и точечных источников загрязнения атмосферного воздуха в зимний период года и определить уровень химического загрязнения водных объектов.

Для проведения химического мониторинга образцы снежной массы отбирали методом конверта в количестве 5 кернов с каждой точки на местности. Таким образом, было взято 125 кернов: 65 кернов на городской территории и 60 кернов в парках и на лесной территории. В каждой точке отбора образцов измеряли высоту снежного покрова. Была рассчитана площадь контакта снежной массы кернов с подстилающей поверхностью, экспериментально определена масса собранного снега. Средняя глубина снежного покрова составила 44 см. Средний показатель плотности $0,6 \text{ г/м}^3$. Каждый образец снежной массы выдерживали при комнатной температуре до полного таяния в лабораторных условиях и фильтровали на специальной установке ГР-60 через трековые мембраны диаметром пор $0,14 \text{ мкм}$. Фильтры с осадками высушивали под ИК - лампой до постоянной массы, после чего их взвешивали на аналитических весах. Общая масса и масса фильтра без осадка использованы для расчета мутности, а точные навески частиц снега (ЧС) - для расчета массовой доли органического углерода. Определяли массу твердых ЧС в пробе по разности масс фильтра с осадком и чистого фильтра. Полученные данные были использованы для расчета массовой доли органического углерода в мелкодисперсной фазе осадка ЧС. В твердой компоненте ЧС определены количественно: пылевые выпадения, плотность снежного покрова, мутность и органический углерод методом сжигания по И.В.Тюрину [1], в точках отбора определена мощность снежного покрова на момент максимального снегонакопления.

Экстракцию фенолов твердых частиц снежной массы проводили 5 раз малыми объемами гексана, используя высушенные фильтры с осадком [2].

Таким образом, исследованы 125 образцов снега в 25 точках города, леса вблизи Барнаула, в том числе 60 образцов в 12 точках бора и городская территория в количестве 65 образцов в 13 точках:

-определены интегральные показатели (количество органического углерода, мутность снеговой воды), массовая концентрации фенолов;

-твердая компонента снеговых кернов исследована на содержание условного ОВ методом сжигания и после экстрагирования определена массовая доля фенолов, сорбированных твердыми частицами снежной массы-25 аналитических образцов.

По результатам исследований 2019 года выполнен химический мониторинг загрязнения снежного покрова в области влияния города. В 2019 году концентрация фенолов составила $0,012 \text{ мг/л}$, что превышает ПДК и требует внимания и решения проблемы загрязнения водных объектов.

Литература

1. Темерев С.В. Анализ воды и водных экосистем. Лабораторный практикум для студентов 4-го курса химического факультета /Алтайский государственный университет. - Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2012. - 21 с.
2. Методика выполнения измерений концентрации фенолов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости. «Флюорат-02-3М». Практическое руководство//НПФ «Люмекс». – СПб.: Москва, 1998.





**Пробоподготовка почв и донных отложений
при хроматомасс-спектрометрическом определении ПАУ**

Червонная Т.А., Мусорина Т.Н.

Аспирант, 1 курс аспирантуры

*Кубанский государственный университет
биологический факультет, Краснодар, Россия*

E-mail: cheta97@yandex.ru

Почвы и донные отложения являются устойчивыми матрицами для накопления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), что позволяет считать эти объекты отражением общей загрязненности окружающей среды. Для обеспечения эффективности контроля экологической ситуации актуален поиск и внедрение современных экспрессных и чувствительных методик определения ПАУ.

В данной работе предложены схемы хроматомасс-спектрометрического определения 20 ПАУ из почв различного типа и донных отложений. Для извлечения ПАУ из образцов и последующего их концентрирования на этапе пробоподготовки использовали техники дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции (DLLME) и экстракционного вымораживания аналитов под действием центробежных сил (ЭВЦ). Для реализации техники DLLME, предполагающей использование экстрагента и диспергирующего агента [1], были подобраны оптимальная масса навески и объемные соотношения трехкомпонентной экстракционной системы вода : ацетонитрил : хлороформ (20:60:1). Исследовано влияние УЗ-обработки на полноту извлечения ПАУ из пробы в ацетонитрил, а также на эффективность последующей стадии микроэкстракции; определено необходимое время воздействия. Для ЭВЦ, предполагающего перераспределение целевых компонентов между жидкой органической фазой незамерзающего растворителя и образующейся твердой фазой льда при замораживании и одновременном центрифугировании пробы после добавления воды и экстрагента [2], изучены и оптимизированы условия эксперимента, включающие скорость вращения ротора центрифуги, температурные условия процесса экстракционного вымораживания, соотношение компонентов органический растворитель – вода, масса навески.

Проведена сравнительная оценка по показателям эффективности извлечения и по пределам определения разработанных схем ГХ-МС-определения ПАУ в почвах (донных отложениях), предполагающих различные варианты пробоподготовки. Обе методики являются экспрессными, простыми при проведении и позволяют проводить контроль содержания ПАУ в исследуемых объектах на уровне ниже ПДК.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-43- 230003 p_a) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Литература

1. Rezaee M., Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. / M. Rezaee, Y. Assadi, M.R.M.Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani // Journal of Chromatography A. 2006. V. 1116. P. 1-9.
2. Bekhterev V.N., The use of extractive freezing-out at the stage of preliminary preparation of bioprobes in GC-MS chemico-toxicological analysis./ Bekhterev V.N., Gavrilova S.N., Shipanov I.N. // Sud Med Ekspert. 2019. V. 62 P. 53-57.





Определение цефуроксима в фармацевтических препаратах методами потенциометрии и УФ-спектрометрии

Чердакова Е.Н.

Студент, 1 курс магистратуры

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов
Россия

E-mail: elenacherdakova289@gmail.com

Цефуроксим – кислотный антибиотик II поколения цефалоспоринового ряда [1]. Для определения цефалоспориновых антибиотиков в различных объектах применяются спектроскопические, хроматографические, электрохимические, иммуноферментные и др. методы. Планарные сенсоры позволяют экспрессно детектировать β -лактамы антибиотиков в микрообъемах проб [2].

В настоящей работе проведено определение цефуроксима методами потенциометрии и УФ-спектрометрии в препаратах различных производителей. Проведено исследование электроаналитических свойств сенсоров на основе электродноактивного соединения тетрадециламмония с комплексными соединениями серебро(I) – цефуроксим. Показано, что λ_{\max} для исследуемых веществ и оптическая плотность при $C = 2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ одинаковы, что является доказательством идентичности исследуемых препаратов. Исследовали электроаналитические свойства сенсоров, чувствительных к антибиотикам: цефуроксим: ОАО «Красфарма» г. Красноярск ($\alpha \pm \Delta \alpha = 50 \pm 1 \text{ мВ/рС}$, $C_{\min} = 5,0 \times 10^{-5} \text{M}$, $\tau = 20-30 \text{ с}$), цефурус: ОАО «Синтез», г. Курган ($\alpha \pm \Delta \alpha = 52 \pm 1 \text{ мВ/рС}$, $C_{\min} = 6,3 \times 10^{-5} \text{M}$, $\tau = 20-25 \text{ с}$), цефурозин: «Протекх Биосистемс», Индия ($\alpha \pm \Delta \alpha = 48 \pm 1 \text{ мВ/рС}$, $C_{\min} = 6,8 \times 10^{-5} \text{M}$, $\tau = 20-30 \text{ с}$). Интервал линейности электродных функций для всех препаратов одинаков ($1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4} \text{M}$), срок службы 1 мес.

Результаты определения цефуроксима в лекарственных формах методом спектрометрии ($n=3$, $p=0,95$)

Антибиотик	Введено, мг/10 мл	Найдено, мг/10 мл	λ_{\max} , нм	A	Sr	D, %
Цефуроксим	0,106	0,100 \pm 0,001	274	0,330	0,004	5,7
Цефурус	0,106	0,101 \pm 0,001	275	0,333	0,004	4,7
Цефурозин	0,106	0,101 \pm 0,001	275	0,333	0,004	4,7

Результаты определения цефуроксима в лекарственных формах методом прямой потенциометрии ($n=3$, $p=0,95$)

Антибиотик	Введено, мг/10 мл	Найдено, мг/10 мл	Sr	D, %
Цефуроксим	0,85	0,74 \pm 0,02	0,01	12,9
Цефурус	0,85	0,81 \pm 0,03	0,01	4,7
Цефурозин	0,85	0,78 \pm 0,03	0,02	8,2

Проведенные исследования показали, что потенциометрический и спектрофотометрический методы могут использоваться для определения цефуроксима в водных растворах.

Литература

1. Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. Тверь, 2009. 104 с.
2. Kulapina E.G., Kulapina O.I., Ankina V.D. Screen-printed potentiometric sensors based on carbon materials for determining cefotaxime and cefuroxime // Journal of Analytical Chemistry. 2020. №75(2). С. 231-237.





Модифицирующее действие полиэлектролитов в реакциях определения азотсодержащих органических соединений в виде их ионных ассоциатов с органическими красителями

Чернявская А.Ю.

инженер кафедры аналитической химии

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,

химический факультет, Днепр, Украина

E-mail: anna-chernyavska@mail.ru

В состав лекарственных препаратов часто входят активные вещества, имеющие в своем составе вторичные, третичные, первичные аминогруппы. Примером таких соединений является лоратадин, мебеверин, левофлоксацин. Такие вещества способны протонироваться, приобретая положительный заряд. Положительно заряженные азотсодержащие органические соединения способны образовывать ионные ассоциаты (ИА) с анионными органическими красителями (ОК). Данное взаимодействие положено в основу спектрофотометрических методик анализа фармпрепаратов, содержащих вещества с аминогруппами. Однако при использовании таких аналитических форм возникают определенные трудности. Для контрастного изменения окраски раствора необходимо, чтобы рН раствора был таким, при котором аминогруппа была бы протонированной. В то же время, поскольку более устойчивый ИА образуется с однозарядной формой красителя, то ОК должен находиться в двузарядной форме. Поэтому создание условий, в которых одновременно краситель находится в дианионной форме, а лекарственное соединение остается протонированным, способно привести к контрастным изменениям в спектрах поглощения.

В работе на примере взаимодействия бромкрезолового пурпурного (БКП) с лоратадином, мебеверином, левофлоксацином показано, что определение азотсодержащих органических соединений может происходить за счет смещения кислотно-основного равновесия красителя. Установлено, что полиэлектролиты (ПЭ) способны положительно влиять на образование ИА ОК с азотсодержащими органическими соединениями. Модификация ПЭ приводит к смещению рК красителя в более кислую область, где азотсодержащее соединение уже протонировано. Это создает условия для более контрастной смены окраски и позволяет использовать гораздо больше красителей для определения азотсодержащих органических соединений, значительно расширить число азотсодержащих соединений которые можно определять следующим образом. Определены оптимальные условия (рН, концентрации ОК, ПЭ) взаимодействия БКП с лоратадином, мебеверином, левофлоксацином.

Разработаны спектрофотометрические методики определения азотсодержащих органических соединений в лекарственных препаратах. Определению не мешают компоненты лекарственных средств. Результаты определения приведены в таблице.

Таблица Результаты количественного определения азотсодержащих органических соединений в лекарственных препаратах (n = 3, P = 0,95)

Найдено в препаратах, мг		Заявлено производителем в препаратах, мг
Метод градуировочного графика	Метод добавок	
$(\bar{C} \pm \Delta)$, мг / S _r	$(\bar{C} \pm \Delta)$, мг / S _r	
Лоратадин («Лоратадин», ПАТ «Фармак»)		
(9,67 ± 0,37) / 0,02	(9,76 ± 0,62) / 0,03	10
Мебеверин («Дуспалгин», Solvay Pharmaceuticals B.V.)		
(198,67 ± 10,5) / 0,03	(200,9 ± 8,7) / 0,03	200
Левофлоксацин («Левофлоксацин», АО Вертекс)		
(249,6 ± 15,1) / 0,02	(250,9 ± 17,5) / 0,03	250

Автор выражает благодарность профессору Вишникину Андрею Борисовичу за всестороннюю помощь в проведении исследований.





Сравнение хроматографических характеристик матрицы для создания новых гидрофильных сорбентов — аминопропилсиликагеля, содержащего разный процент азота

Чикурова Н.Ю., Шемякина А.О.

Аспирант 2-го года обучения, студент 5 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: chikurova.nu@yandex.ru

Первые работы в режиме гидрофильной хроматографии (ГИХ) проводились на силикагеле, модифицированном аминопропильными группами, и на сегодняшний день аминофаза остается одной из распространенных фаз для ГИХ. Однако, реакционноспособные аминокруппы являются перспективными для последующего модифицирования с целью увеличения гидрофильности, селективности и эффективности получаемых сорбентов, что позволяет использовать 3-аминопропилсиликагель в качестве матрицы при создании новых неподвижных фаз.

3-Аминопропилсиликагель получают модифицированием поверхности силикагеля 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Разные партии полученного сорбента имеют некоторые различия по содержанию азота в соответствии с данными элементного анализа. Целью работы являлось установление влияния содержания азота на хроматографические свойства аминопропилсиликагеля при разделении веществ различных классов в режиме ГИХ.

В работе впервые проведено сравнение хроматографических характеристик разных партий матрицы — 3-аминопропилсиликагеля (ЗАО «БиоХимМакСТ»), содержащих 1,52%, 1,67% и 1,70% азота соответственно. Оценку и сравнение хроматографических параметров сорбентов осуществляли с использованием теста Танака для гидрофильных фаз и модельных смесей полярных аналитов: сахаров, витаминов, азотистых оснований, нуклеозидов, органических кислот и аминокислот.

Показано, что увеличение содержания азота в аминопропилсиликагеле не оказывает существенного влияния на селективность разделения аминокислот, органических кислот и витаминов, представляющих селективность сорбентов по цвиттер-ионным, отрицательно и положительно заряженным полярным соединениям. Однако, при увеличении содержания азота в партиях матрицы наблюдали значительное увеличение эффективности по данным классам аналитов. На всех полученных матрицах возможно разделить 7 водорастворимых витаминов за 15 мин с помощью градиентного элюирования, $\lambda_{\text{п}}=270$ нм и 7 аминокислот (фенилаланин, тирозин, метионин, пролин, аспарагин, серин и аланин) — за 20 мин, $\lambda_{\text{п}}=210$ нм, а также 10 органических кислот — за 15 мин, $\lambda_{\text{п}}=210$ нм (размеры колонок 100×3 мм) с эффективностью до 25000 тт/м.

Установлено, что увеличение содержания азота в партиях аминопропилсиликагеля привело к значительному увеличению гидрофильности матрицы. Согласно тесту Танака, максимальная величина фактора удерживания уридина ($kU = 3,95$) была достигнута на матрице, содержащей 1,70% азота. Также существенно возросли факторы удерживания сахаров — нейтральных полярных аналитов. При этом наблюдали увеличение эффективности по сахарам, азотистым основаниям и нуклеозидам.

Таким образом, наиболее гидрофильная матрица, содержащая 1,70% азота, продемонстрировала лучшую эффективность по полярным аналитам и предпочтительна для дальнейшего модифицирования с целью создания новых селективных гидрофильных неподвижных фаз.

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





Озонирование и его эффективность в процессе подготовки воды к применению для питьевых целей

Чуркин М.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

Алтайский государственный университет, институт химии и химико-фармацевтических технологий, Барнаул, Россия

E-mail: chervjak0007@mail.ru

В настоящее время очистка и получение пригодной для потребления питьевой воды является актуальной проблемой. По традиционной схеме водоподготовка включает несколько стадий: механическую фильтрацию, удаление из воды взвешенных и коллоидных веществ (осветление), сорбционную очистку, направленную на удаление органических веществ, улучшения органолептических свойств воды, обеззараживание.

В соответствии с требованиями действующего законодательства [1] в отношении качества и безопасности бутилированной воды не допускается применение препаратов хлора для обработки питьевых вод, предназначенных для розлива. Предпочтительными методами обеззараживания являются озонирование и физические методы обработки, в частности УФ-облучение. Уменьшить количество стадий в водоподготовке позволяет обработка воды газообразным озоном, который благодаря своим высоким окислительным свойствам способен окислять многие металлы и органические соединения с их последующим разложением и формированием взвесей и коллоидов и одновременно эффективно уничтожать патогенную бактериальную микрофлору, благодаря чему улучшаются органолептические свойства воды [2].

Большой интерес к использованию озона в водоподготовке в последние годы способствовал совершенствованию и разработке новых технологий получения озона. Эффективность очистки обычно оценивают по разнице содержания загрязнений до и после обработки озоном, а также его концентрации в ходе процесса. Для этого применяют потенциометрический, вольтамперометрический, йодометрический методы, а также метод абсорбционной спектроскопии и метод индиго[3].

Концентрацию озона чаще всего определяют методом абсорбционной спектроскопии. Этот метод очень специфичен для озона, обладает высокой точностью и может быть приспособлен ко многим диапазонам концентраций. Содержание озона в воде может быть лучше всего определено обесцвечиванием индиго-трисульфоната всякий раз, когда озон не может быть измерен непосредственно по его УФ-поглощению (методом абсорбционной спектроскопии).

Целью данной работы является исследование принципов водоподготовки озоном, а также оценивание их эффективности в процессе подготовки воды для питьевых целей при промышленном розливе, на примере производственного процесса, реализуемого ООО «Барнаульская водяная компания».

Установлено, что использование озонирования в начале водоподготовки позволяет уменьшить содержание железа в воде, цветность воды, перманганатную окисляемость; увеличить срок службы сорбционной заправки за счет окисления органических загрязнений на начальных этапах и их более эффективного удаления на сорбционных фильтрах; предотвратить возможное микробиологическое загрязнение воды скважины и его попадание на линию водоподготовки; озонированием непосредственно перед розливом воды добиваться ее микробиологической чистоты. Таким образом, исследование показало эффективность применения озонирования воды на ООО «Барнаульская водяная компания».

Литература

1. ТР ЕАЭС 044/2017 Технический регламент Евразийского экономического союза "О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду".
2. Мосин О.В. Использование озона в водоподготовке // Сантехника, 2011. с. 47-48.
3. Bin A.K. Ozone // Sci. Eng. 2006. Vol. 28. P. 67.





Улучшенные электрон-транспортные свойства редокс-активных веществ и наночастиц на поверхности поли(3,4-(1-азидометилэтилен)диокситиофена): новые горизонты для создания электрохимических (био)сенсоров

Шавокина В.А., Зарочинцев А.А., Комкова М.А., Андреев Е.А.

Студентка, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vera.shavokshina@chemistry.msu.ru

Электрохимические (био)сенсоры привлекают к себе внимание благодаря высокой чувствительности, портативности, низкой стоимости и малому времени анализа. Важным этапом их разработки является модификация поверхности электрода с целью надежной иммобилизации биомолекул, отвечающих за распознавание аналита в пробе. Такая функционализация поверхностными группами для ковалентной сшивки может привести к снижению электроактивных свойств. Для устранения этого недостатка и сохранения возможности простой и надежной модификации различными биорецепторами в данной работе представлен проводящий полимер – поли(3,4-(1-азидометилэтилен)диокситиофен) (ПЭДОТ- N_3).

Электрохимический синтез ПЭДОТ- N_3 проводили в водной среде без использования поверхностно-активных веществ, которые могут оказать негативное воздействие на электроактивные свойства. Исследование электрохимической кинетики ПЭДОТ- N_3 проводили в режиме циклической вольтамперометрии при различных скоростях развертки в средах с pH 1.1 – 7.0. Установлено, что модификация электродов ПЭДОТ- N_3 способствует повышению электроактивности медиаторов $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ и $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ во всём рассматриваемом диапазоне pH. Наиболее значимым оказалось увеличение электрохимической константы скорости в нейтральном pH, при котором проводится детекция ДНК – по сравнению немодифицированным электродом константа для $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ возросла более чем в 2000 раз и составила $2.3 \times 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Существенный прирост константы скорости переноса электронов обеспечивает улучшение сенсорных свойств модифицированных электродов – чувствительность определения наночастиц берлинской лазури (НЧ БЛ) в режиме квадратно-волновой вольтамперометрии повышается до 200 раз.

Азидо-группа полимера позволяет проводить клик-реакцию с ацетиленовыми фрагментами, что было использовано при создании прототипа электрохимического ДНК-биосенсора. Для этого ДНК-зонд иммобилизовали на поверхности электродов с ПЭДОТ- N_3 , после чего проводили гибридизацию зондов с комплементарной ДНК-мишенью, содержащей НЧ БЛ в качестве электрокаталитической метки. В результате успешной гибридизации ДНК наблюдали увеличение электрокаталитического тока восстановления наночастиц [1]. Кроме того, было установлено, что модификация проводящим полимером снижает неспецифическую адсорбцию олигонуклеотидов.

Проводящий полимер ПЭДОТ- N_3 , сочетающий обширные возможности для иммобилизации биомолекул (ДНК, антител, ферментов и пр.) и улучшенные электрон-транспортные свойства в присутствии редокс-активных веществ и наночастиц, открывает новые горизонты для разработки электрохимических биосенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00166).

Литература

1. Shavokshina V., Komkova M., Aparin I., Zatsepin T., Karyakin A., Andreev E. Improved electroactivity of redox probes onto electropolymerized azidomethyl-PEDOT: enabling click chemistry for advanced (bio)sensors // ACS Appl. Polym. Mater. 2021, *Just Accepted* (DOI: 10.1021/acsapm.0c01371)





Новый способ микроэкстракционного выделения неполярных аналитов из пищевых продуктов за счет *in-situ* образования глубоких эвтектических соединений с компонентами пробы

Шакирова Ф.М., Шишов А.Ю., Булатов А.В.

Аспирант, 1 курс

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

E-mail: shakirovafiruza@mail.ru

Одним из активно развивающихся направлений в современной аналитической химии является применение в качестве эффективных экстрагентов нового вида экологически безопасных растворителей – глубоких эвтектических растворителей (ГЭР). Они представляют собой эвтектическую смесь донора и акцептора водородной связи, образование которой понижает температуру плавления подобной смеси по сравнению с исходными компонентами. В качестве акцептора могут выступать природные терпены, такие как тимол и ментол, а в качестве доноров – жирные кислоты, которые часто входят в состав пищевых продуктов.

В данной работе впервые предлагается вариант извлечения неполярных органических аналитов из пищевых продуктов за счет образования ГЭР между компонентами пробы непосредственно в процессе пробоподготовки. Это позволяет выделять аналиты из сложной матрицы без использования предварительного синтезированных ГЭР, что ускоряет процесс анализа.

В качестве иллюстрации возможностей данного метода в ходе исследования была разработана схема образования ГЭР из ментола и жирных кислот, образующихся в процессе гидролиза проб сухого молока. Новый метод микроэкстракции нашел применение для хроматографического определения следовых концентраций полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в сухом молоке с пределом обнаружения (3σ) ПАУ 0,25 мкг/кг.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда номер 20-73-00043. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» СПбГУ.





**Новая двухфазная водная система на основе
бромид тетрабутиламмония и роданида калия
для микроэкстракционного концентрирования ионов Fe(III)**

Шаров А.В., Емельянов А.Е.

Аспирант 3 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ragetfw@gmail.com

Двухфазные водные системы, ДФВС состоят из двух несмешивающихся жидких фаз, каждая из которых состоит преимущественно из воды. Компоненты ДФВС, как правило, растворимы в воде, однако при определенных условиях (введение солей, изменение pH, температуры и т.д.) происходит расслаивание раствора на две фазы. Такие системы получили широкое применение в методах экстракции благодаря ряду отличительных особенностей: отсутствие органического растворителя, возможность экстракции высокогидрофильных соединений, возможность получения из безопасных, дешевых и доступных составляющих, широкий круг потенциальных компонентов (как следствие, варьируемость физических и сольватационных свойств). Кроме того, возможность получения ДФВС *in situ* в процессе экстракции позволяет повысить скорость и эффективность массопереноса [1,2].

В настоящей работе исследована ДФВС, образующаяся при смешении водных растворов бромида тетрабутиламмония (ТВАВr) и роданида калия (KSCN). Оба компонента, используемые для получения ДФВС, являются недорогими и доступными продуктами многотоннажного промышленного производства.

Для исследуемой ДФВС построены диаграммы растворимости, определены границы области расслаивания. Изучено межфазное распределение ионов Fe(III) в зависимости от pH, времени контакта фаз, исходной концентрации ионов металла, концентрации минеральных кислот (соляной, азотной, серной), состава ДФВС. Исследуемая ДФВС обеспечивает количественную экстракцию ионов железа(III) и позволяет достигать высоких коэффициентов концентрирования. Предложена методика экстракционно-фотометрического определения железа(III).

Литература

1. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Sharov A.V., Zolotov Yu A. Next-generation extraction solvents: from ionic liquids to aqueous biphasic systems to low-melting combined solvents. Russian Chemical Reviews. 2021, V. 90. In press.
2. Poole C.F. Liquid-Phase Extraction. Elsevier. 2020.





Влияние низкочастотного ультразвука на фибрин и процессы его ферментативного гидролиза

Шевченко М.А.,¹ Болотина Е.А.,^{1,2} Чилик Ю.А.,^{1,2} Костерова Д.С.,¹ Огородников В.Э.,² Чернявский Е.А.²

Студентка, 5 курс бакалавриата

¹ Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

E-mail: marias3753@gmail.com

Сердечно-сосудистые патологии такие, как например тромбозы, входят в топ самых распространенных в мире, трудно поддаются профилактике и не редко приводят к летальному исходу. На сегодняшний день разработаны прогрессивные методы локального воздействия на патологические зоны, в которых свободной циркуляции крови препятствуют тромбы. Одним из подходов является использование импульсного низкочастотного ультразвука для разрушения кровяного сгустка [1, 2]. Для выбора оптимальных режимов проведения такой терапии важным является выяснение механизмов, лежащих в основе процесса разрушения. Целью данной работы являлось изучение процессов, происходящих при разрушении плазменного сгустка низкочастотным импульсным ультразвуком (25,3 кГц) *in vitro*, а также анализ продуктов белковой природы, образовавшихся в ходе разрушения плазменного сгустка.

На первом этапе работы был смоделирован *in vitro* в имитации физиологических условий плазменный сгусток, который после подвергали воздействию низкочастотного ультразвука, отбирая в процессе озвучивания пробы через равные промежутки времени.

В ходе визуального контроля процесса воздействия низкочастотного ультразвука на плазменный сгусток, было замечено, что исследуемый объект значительно уменьшался в размерах, теряя порядка 3/4 своего объема через час ультразвуковой обработки. Уменьшение размеров могло являться следствием разрушения фибриновой сети плазменного сгустка.

При анализе высвобождающихся белково-пептидных продуктов методом капиллярного электрофореза было предположено, что в процессе озвучивания сгустка происходила агрегация белковых молекул, высвобождающихся из фибринового сгустка в раствор. При изучении тех же образцов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии было установлено, что с течением времени озвучивания увеличивалась концентрация белковых фракций в растворе, однако, не происходило как изменения молекулярных масс белковых компонентов, так агрегации/лизиса белковых фракций.

Для того, чтобы определить, происходило ли разрушение фибриновой сети сгустка при озвучивании или инициирование процессов протеолитической деградации, был проведен анализ исследуемых образцов методом ПААГ-электрофореза, который показал, что с течением времени озвучивания молекулярная масса полученных фракций не изменялась, следовательно, не происходило разрушения пептидных связей фибрина в составе фибриновой сети и/или других белков плазмы крови.

Таким образом, уменьшение физического размера плазменного сгустка в ультразвуковом поле происходило в результате высвобождения в раствор находящихся в порах фибриновой сети белков плазмы крови, причем отсутствовало разрушающее действие ультразвука на пептидную связь и/или инициирование процессов протеолиза.

Литература

1. Минченя В.Т. и др. Применение ультразвуковых концентраторов-волноводов трубчатого типа для устранения непроходимости кровеносных сосудов // Доклады БГУИР. 2016. № 101 (7). С. 300–303.
2. Калинин Р. Е. и др. Ультразвуковая динамика лизиса тромба как объективный критерий эффективности антикоагулянтной терапии при венозных тромбозах // Хирургия. 2016. № 2. С. 61–65.





Определение нуклеозидов и азотистых оснований методом гидрофильной хроматографии на серии сорбентов, полученных по реакции Уги

Шемякина А.О., Чикурова Н.Ю.

Студент, 5 курс специалитета; аспирант 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: a.o.shemyakina@yandex.ru

Нуклеозиды и азотистые основания играют важную роль как структурные единицы нуклеиновых кислот, коферменты в биохимических процессах, они способны проявлять биологическую активность и участвуют в регуляции физиологических процессов в организме человека. Нуклеозиды и азотистые основания изучаются как потенциальные биомаркеры онкологических процессов, а также являются контролируруемыми компонентами в средствах народной медицины, лекарственных растениях и препаратах, БАД и детском питании. Таким образом, определение этих соединений в различных объектах является важной и актуальной аналитической задачей.

Нуклеозиды и азотистые основания являются полярными соединениями, слабо удерживаемыми в обращённо-фазовом режиме ВЭЖХ. Режим гидрофильной хроматографии (ГИХ) благодаря большому содержанию органического растворителя (ацетонитрила) в подвижной фазе и образующемуся приповерхностному водному слою способствует большому удерживанию полярных аналитов в колонке и является перспективным для разделения этих веществ.

В данной работе проводили поиск условий разделения нуклеозидов и азотистых оснований в режиме ГИХ на 3-аминопропилсиликагеле (диаметр частиц 5 мкм) и сорбентах, синтезированных путем его ковалентного модифицирования по реакции Уги с использованием гликолевой кислоты, ацетона и изоцианидов (*трет*-бутилизотиоцианида, этилизотиоцианатацетата, 2-морфолиноэтилизотиоцианида).

Учитывая данные литературы [1, 2], хорошее разделение и селективность по этим аналитам может быть достигнута при pH 4,5 – 6,6 с использованием ацетата аммония 3 – 20 мМ в водной фазе и ацетонитрила, градиентного или изократического элюирования и спектрофотометрического детектирования при 254 нм.

В ходе работы для разделения 5 нуклеозидов (аденозина, гуанозина, цитидина, уридина, 2'-дезоксиринидина) и 6 азотистых оснований (аденина, гуанина, тимина, цитозина, урацила, ксантина) были выбраны следующие условия: подвижная фаза ацетонитрил / 20 мМ аммонийно-ацетатный буферный раствор (pH 4,7) 90/10 об.%; скорость потока 1 мл/мин; спектрофотометрическое детектирование при 254 нм (размеры колонок 100×3 мм). На сорбентах, полученных по реакции Уги в различных условиях, возможно разделить смесь 11 нуклеозидов и азотистых оснований за 15 минут. При этом в зависимости от условий синтеза сорбента наблюдали различия в селективности по данным аналитам, а большая эффективность (до 60000 тт/м) достигнута для сорбента, полученного с *трет*-бутил изоцианидом. Порядок элюирования согласуется с данными литературы, и нуклеозиды в большинстве случаев имеют большие факторы удерживания, чем соответствующие им азотистые основания.

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

Литература

1. Chen Y., Bicker W., Wu J., Xie M., Lindner W. Simultaneous Determination of 16 Nucleosides and Nucleobases by Hydrophilic Interaction Chromatography and Its Application to the Quality Evaluation of Ganoderma // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 4243–4252.
2. Tang T., Guoa D., Huang S. Preparation and chromatographic evaluation of the hydrophilic interaction chromatography stationary phase based on nucleosides or nucleotides // Anal. Methods. 2021. V.13. P. 419–425.





Определение сахарозы в растворе методом оптической микрометрии с помощью гранулированного сильнокислотного катионита

Щемелев И.С.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: shchemelev_93@mail.ru

Определение сахарозы – один из ключевых этапов установления качества меда, продуктов переработки молока, кондитерских и хлебобулочных изделий напитков и т. д. В настоящей работе предложен экспресс-метод оптической микрометрии для определения сахарозы. Метод основан на изменении степени набухания полимерных сферических гранул при их перемещении из чистого растворителя в раствор сахарозы. Степень набухания гранул определяется путем измерения их размера в растворе пробы с помощью микроскопа, снабженного цифровой видеокамерой и компьютером с установленным пакетом программ, позволяющих осуществлять получение и обработку экспериментальных данных. Существуют методики, позволяющие осуществлять анализ как индивидуальных растворов, так и смешанных [1], что особенно важно при анализе реальных объектов. В качестве чувствительных элементов могут быть использованы гидрофильные полимеры с различными матрицами, функциональными группами и степенью сшивки.

Метод оптической микрометрии позволяет осуществлять контроль за изменением степени набухания гранул в растворе сахарозы с течением времени. По полученным данным строятся кинетические кривые набухания гранулы в растворах с разной концентрацией, которые впоследствии подвергаются математической обработке моделью, основанной на гетерофазной модели строения полимерных гелей [2]. Получаемая в ходе данной обработки кинетическая поверхность может быть использована для определения концентрации сахарозы без выдерживания гранулы в растворе пробы до достижения равновесной степени набухания полимера, что значительно сокращает время анализа.

Для определения концентрации сахарозы в водном растворе в качестве чувствительного элемента предложен сильнокислотный катионит КУ-2×4. Изучена кинетика набухания гранул этого катионита, взятого в разных ионных формах, в растворе сахарозы с концентрацией 100,0 г/дм³. Установлено, что глубина минимума на полученных зависимостях изменяется в следующем ряду: $H^+ < Mg^{2+} < K^+ < Ca^{2+}$. При этом значение равновесной степени набухания изменяется в ряду: $H^+ > Mg^{2+} > K^+ \approx Ca^{2+}$. Таким образом, форма кинетических кривых набухания сульфокатионита в растворах сахарозы зависит от заряда и радиуса противоиона. Наибольшей чувствительностью к сахарозе обладает КУ-2×4 в Са-форме, следовательно, он может быть использован для построения кинетической поверхности, с помощью которой возможно экспресс-определение концентрации сахарозы в водных растворах. Планируется разработка методики определения сахарозы в меде предложенным методом без проведения сложной пробоподготовки и с минимальным количеством используемых реактивов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00397.

Литература

1. Бабаян И.И., Токмачев М.Г., Иванов А.В., Ферапонтов Н.Б. Применение гранул сшитого поливинилового спирта для определения состава растворов смесей электролитов // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74(8). с. 634–638.
2. Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б., Трбов Х.Т., Гавлина О.Т. Моделирование кинетики набухания гелей гидрофильных полимеров // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2018. №5. 1850303.





Суперстабильные нанозимы «искусственная пероксидаза» на основе гексацианоферратов железа и никеля для неинвазивной диагностики

Щербачева Е.В., Жилкин М.В., Карнова Е.В.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: scherbacheva.e@gmail.com

Основным трендом развития современной диагностической медицины является разработка и применение неинвазивных методов мониторинга различных метаболитов, онкомаркеров и вирусных антигенов. Принцип работы таких методов часто включает в себя реакцию ферментного катализа, что обуславливает высокую стоимость анализа и непродолжительные сроки хранения реагентов. Обе эти проблемы позволяет решить замена ферментных меток-пероксидаз нанозимами – наночастицами с ферментной активностью. С этой точки зрения особый интерес вызывают наночастицы Берлинской лазури (НЧ БЛ).

Уникальные структурные и физико-химические свойства Берлинской лазури делают ее наиболее перспективной заменой пероксидазы. В отличие от большинства других наночастиц на основе металлов НЧ БЛ показывают высокую селективность в реакции восстановления H_2O_2 , а благодаря множественным активным центрам превосходят по каталитической активности пероксидазу [1]. Однако НЧ БЛ оказываются недостаточно стабильными при рН выше 5, что делает их непригодными для работы в биологических жидкостях. Для стабилизации НЧ при более высоких рН были синтезированы наночастицы БЛ – гексацианоферрат никеля (БЛ-NiГЦФ) по принципу «ядро-оболочка». NiГЦФ был выбран ввиду отсутствия собственной каталитической активности в реакции восстановления пероксида водорода [2].

Путем варьирования условий синтеза нами были получены наночастицы БЛ-NiГЦФ различного диаметра – от 40 до 150 нм (при использовании НЧ БЛ с диаметром 32 нм). Размеры частиц определяли при помощи метода динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии, равномерность распределения никеля на поверхности НЧ подтверждалась данными картирования в режиме РСМА.

Для оценки стабильности полученных НЧ их помещали в фосфатно-цитратный буфер с рН 7,4 и фиксировали изменение оптической плотности ($\lambda = 700$ нм). Константа инактивации НЧ БЛ-NiГЦФ составила от $7,7 \cdot 10^{-4}$ до $2,07 \cdot 10^{-4}$ (в зависимости от диаметра НЧ), т.е. константу удалось снизить в 4-8 раз относительно значений для НЧ БЛ с аналогичными размерами. При этом кажущаяся константа каталитической реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина пероксидом водорода для стабилизированных НЧ превосходит аналогичную константу для пероксидазы в 4 раза.

Изучение аналитических характеристик сенсоров, в которых НЧ БЛ-NiГЦФ выступали в роли трансдьюсера, проводилось в режиме хроноамперометрии при постоянном перемешивании. Наилучшие аналитические характеристики наблюдались при использовании стабилизированных НЧ с диаметром 45 нм. Чувствительность определения H_2O_2 составила $0,569 \pm 0,018 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, что аналогично чувствительности сенсоров, модифицированных нестабилизированными НЧ ($0,582 \pm 0,023 \text{ A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). При этом разработанные сенсоры сохраняют 78% от первоначального отклика в течении 25 минут (1 мМ H_2O_2), в то время как ранее известные 7,5%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00131).

Литература

1. Komkova, M.A., Karyakina, E.E., Karyakin, A.A. Catalytically Synthesized Prussian Blue Nanoparticles Defeating Natural Enzyme Peroxidase // J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 36, 11302–11307.
2. Karpova, E.V., Karyakina, E.E., Karyakin, A.A. Iron–nickel hexacyanoferrate bilayer as an advanced electrocatalyst for H_2O_2 reduction // RSC Adv. 2016, 6, 103328-103331.





Пероксидазные амперометрические биосенсоры для определения тетрациклина: аналитические характеристики

Явишева А.А., Лопатко Н.Ю., Бейлинсон Р.М., Медянцева Э.П.

аспирант 2 г.о.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Россия
Alsuyav@mail.ru*

Тетрациклин – широко известный антибиотик, используемый при лечении заболеваний, вызванных чувствительной к тетрациклину микрофлорой, таких как инфекции дыхательных путей и инфекции кожи и мягких тканей.

Антибиотики - наиболее популярное антибактериальное средство борьбы с бактериальными инфекциями. Они могут убивать бактерии или подавлять их рост.

Новые антибиотики проверяются на наличие каких-либо негативных эффектов перед их одобрением для клинического использования и обычно считаются безопасными и хорошо переносимыми. Однако некоторые антибиотики связаны с широким спектром побочных эффектов, от легких до очень тяжелых, в зависимости от типа используемого антибиотика, целевых микробов и конкретного пациента. Побочные эффекты варьируются от лихорадки и тошноты до серьезных аллергических реакций, включая фотодерматит и анафилаксию.

Также важной особенностью этих препаратов является возникновение устойчивости бактерий к антибиотикам. Из-за популярности применения антибиотиков это стало обычным явлением. Поэтому их содержание в различных объектах должно быть под строгим контролем.

Определение антибиотиков является актуальной проблемой клинической, аналитической химии, фармацевтической и пищевой промышленности, а также ветеринарии. В настоящее время антибиотики широко используются не только в медицине, а также в процессе производства мяса, молока, овощей, для улучшения качества и увеличения времени хранения продуктов.

Один из современных подходов к анализу лекарственных соединений заключается в использовании биосенсоров, что обеспечивает необходимую чувствительность и селективность определений.

Изучение действия тетрациклина на иммобилизованную пероксидазу, входящую в состав биочувствительной части амперометрических биосенсоров на основе печатных графитовых электродов показало, что в присутствии тетрациклина наблюдается уменьшение величины аналитического сигнала, т.е. этот препарат оказывает ингибирующее действие в диапазоне концентраций: 1×10^{-6} - 1×10^{-9} моль/л. Нижняя граница определяемых содержаний c_n составляла в этих условиях 7×10^{-10} моль/л.

Использование в составе сенсоров различных наноструктурированных материалов, в том числе углеродных нанотрубок (УНТ) является современной тенденцией в развитии биосенсорных технологий. При использовании в качестве модификатора поверхности электродов УНТ получили аналогичный линейный диапазон определяемых концентраций 1×10^{-6} - 1×10^{-9} моль/л. Нижняя граница определяемых содержаний c_n уменьшилась до 2×10^{-10} моль/л. Также процент ингибирования оказался выше, чем при использовании немодифицированного пероксидазного биосенсора. В качестве стабилизирующих материалов использовали хитозан.

Разработанные биосенсоры для определения содержания тетрациклина представляют перспективы для определения тетрациклина в различных объектах: лекарственных препаратов, биологических жидкостях и пищевых продуктов.





Электроды, модифицированные наноматериалами и поверхностно-активными веществами, для вольтамперометрического определения нарингина и гесперидина

Якупова Э.Н.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: elviraekupova96@mail.ru

Одним из путей повышения аналитических характеристик определения целевых аналитов в современной вольтамперометрии является использование химически модифицированных электродов. Среди большого разнообразия модификаторов можно выделить поверхностно-активные вещества (ПАВ), что обусловлено их способностью адсорбироваться на поверхности электрода, изменяя его свойства, а, следовательно, и скорость и направление электрохимических реакций. Важную роль при этом играет природа как определяемого соединения, так и ПАВ. Кроме того, ПАВ-модифицированные электроды в ряде случаев позволяют исключить влияние матричных эффектов, что особенно актуально при анализе продуктов питания и лекарственных средств. Модифицирование поверхности электродов ПАВ может привести к концентрированию молекул аналитов либо за счет электростатического взаимодействия ионогенных групп ПАВ и соответствующих функциональных групп аналита, либо при гидрофобном взаимодействии углеводородных фрагментов в структуре ПАВ с гидрофобными молекулами аналита. Для повышения чувствительности и селективности определения в настоящее время используют сочетание модификаторов, в частности, углеродных наноматериалов или наночастиц оксидов металлов и ПАВ различной природы. Представляет интерес применение таких электродов к природным фенольным антиоксидантам нарингину и гесперидину.

Так, рассмотрены стеклоуглеродные электроды (СУЭ), модифицированные карбоксилированными многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ-СООН) и ПАВ *in situ* для определения нарингина. Варьирование природы и концентрации ПАВ при *in situ* модификации показало, что максимальные токи окисления нарингина регистрируются на СУЭ, модифицированном МУНТ-СООН и 100 мкМ анионным додецилсульфатом натрия (ДДС). Показано, что увеличение токов окисления нарингина обусловлено гидрофобными взаимодействиями.

СУЭ на основе наночастиц диоксида олова, диспергированных в ПАВ, предложен для определения гесперидина. В присутствии ПАВ наблюдается смещение потенциалов окисления гесперидина в область меньших значений. Токи окисления гесперидина статистически достоверно увеличиваются для всех модифицированных электродов при концентрациях ПАВ от 10 до 500 мкМ, причем более высокие токи окисления регистрируются в случае катионных ПАВ. Установлено, что гесперидин взаимодействует с катионными ПАВ главным образом за счет гидрофобных взаимодействий, в том числе, π - π стэкинга ароматических фрагментов. Наилучший отклик гесперидина наблюдается на электроде, модифицированном наночастицами диоксида олова, диспергированными в 500 мкМ цетилпиридиний бромиде (ЦПБ).

Электроды охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и электрохимических методов. Показано статистически достоверное увеличение эффективной площади поверхности модифицированных электродов по сравнению с СУЭ.

Установлены параметры электроокисления нарингина и гесперидина на созданных электродах и разработаны способы их количественного определения в условиях линейной вольтамперометрии с производной первого порядка в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона pH 8.0 (для нарингина) и адсорбционной дифференциально-импульсной вольтамперометрии на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0 (для гесперидина). Подходы применены в анализе цитрусовых соков.





Разработка универсального сенсорного элемента для высокочувствительного определения маркеров нейромедиаторного обмена

Яренков Н.Р., Капитанова О.О., Смирнов Е.А., Еремина О.Е.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: kit-yar@mail.ru

Определение биологически активных веществ (БАВ) в организме человека является одной из актуальных задач аналитической химии. Поскольку их концентрация в норме и при патологии меняется, это позволяет использовать БАВ в качестве молекулярных диагностических маркеров, как при проведении фундаментальных исследований, так и в клинической медицинской практике. В связи с этим перспективным направлением является разработка сенсора для высокочувствительного, селективного, экспрессного определения маркеров социально-значимых заболеваний (болезней Альцгеймера, Паркинсона, Хантингтона, онкологий и сердечно-сосудистых заболеваний) в различных биологических объектах с минимальной пробоподготовкой.

Целью данной работы является разработка универсального чувствительного элемента сенсора для идентификации и последующего определения высоко- (амилоид β и α синуклеин) и низкомолекулярных (катехоламины) соединений методом поверхностно усиленной рамановской спектроскопии.

В ходе работы было установлено, что ионы $Zn(II)$, $Fe(III)$ и $Cu(II)$ способствуют агрегации α синуклеина (αC) и амилоида β ($A\beta$), при этом в рамановском спектре с наноструктурированной поверхности серебра продуктов реакции наблюдаются интенсивные характеристические пики в области от 950 до 1750 см^{-1} . Чувствительность определения пептидных агрегатов была на уровне 100 нМ . Также были рассчитаны значения констант устойчивости комплексов методом Яцимирского и Бьерума, Фостера-Хаммика-Ворли вида белок-металл методом поверхностно усиленной рамановской спектроскопии. Они составили $3.1 \cdot 10^3$ и $6.7 \cdot 10^1$ л/моль для систем $A\beta-Zn(II)$ и $A\beta-Fe(III)$ соответственно и $4.7 \cdot 10^3$, $2.0 \cdot 10^3$ и $2.3 \cdot 10^2$ л/моль для систем $\alpha C-Zn(II)$, $\alpha C-Fe(III)$ и $\alpha C-Cu(II)$ соответственно.

В ходе работы была продемонстрирована возможность стабилизации допамина, адреналина и норадреналина путем их связывания в тройной комплекс вида $Cu^{2+}[катехоламин]_2[4\text{-аминоантипирин}]_2$ с сопутствующим батохромным сдвигом максимума поглощения из УФ области в видимую область спектра (556 , 480 и 596 нм для допамина, адреналина и норадреналина соответственно). Это позволяет смещать полосу поглощения аналита близко к длине волны возбуждающего лазера (488 , 532 , 633 нм), а также открывает возможность реализации резонансной поверхностно усиленной рамановской спектроскопии для улучшения чувствительности метода и проведения мультиплексного анализа. Данный подход позволяет достичь необходимой для диагностики нейроэндокринных заболеваний чувствительности определения допамина, адреналина и норадреналина ($0,1\text{ нМ}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 19-03-00901-а).





Chromatographic determination of amino acids in the products of processing proteinaceous raw materials

Dome K. V.^{1,2}

Student, 5th year of Specialist Degree program

¹ *Novosibirsk state University,*

Department of Natural Sciences, Novosibirsk, Russia

² *Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS,*

Novosibirsk, Russia

E-mail: domekarina@yandex.ru

Currently special foods with enhanced bioavailability of components are of great interest. These foods allow compensating for the deficiency of important nutrients: proteins, fibers, vitamins, etc. [1, 2]. Special nutrition products based on low molecular weight polymers or monomers are widely used. For example, now oligopeptides and free amino acids are demanded in foods. It is necessary to use methods of qualitative and quantitative determination of the mixture components to optimise the compound of foods and to create balanced products [3]. The classic colorimetric method of Lowry, Bradford, ninhydrin reaction is used to determine the amount of proteins [4]. Reversed-phase high performance liquid chromatography in gradient elution mode is a promising method for the determination of free amino acids and polypeptides with low molecular weight [3].

The aims of this work are development of the method for the qualitative and quantitative chromatographic determination of amino acids and its adaptation for products analysis of proteinaceous plant materials processing.

The methodology of separation and measurement of the amount of 17 derivatives of proteinogenic amino acids - phenylthiocarbomoyl derivatives of amino acids - was optimized and proven. The developed methodology was adapted for the qualitative and quantitative determination of amino acids in the composition of acid hydrolysates of individual proteins, their mixtures and real proteinaceous raw materials. Kinetic curves and the hydrolysis yield were established using the graduation graph obtained on model solutions of amino acids.

The use of amino acid analysis made it possible to obtain data of proteins acid hydrolysis kinetics. In the future this methodology of analysis will adapt to the study of enzymatic hydrolysis of individual proteins and processing products of plant raw materials.

The research was funded within the state assignment to ISSCM SB RAS (project No. FWUS-2021-0005).

References

1. Rastogi H., Bhatia S. Future perspectives for enzyme technologies in the food industry // *Enzymes in food biotechnology*. Academic Press. 2019. P. 845-860.
2. Birch C.S., Bonwick, G.A. Ensuring the future of functional foods // *International Journal of Food Science & Technology*. 2018. P. 1467-1485.
3. Chaves-Peña P., de la Coba F., Figueroa F. L., Korbee N. Quantitative and qualitative HPLC analysis of mycosporine-like amino acids extracted in distilled water for cosmetic uses in four rhodophyta // *Marine drugs*. 2020. V. 18. N. 27. P. 14.
4. Peterson G. L. Determination of total protein // *Methods in Enzymology*. 1983. V. 91. P. 95-119.
5. Avino P., Campanella L., Russo M. V. High-performance liquid chromatography intercomparative study for amino acid analysis in two tissues by PITC- and OPA- derivatizations // *Analytical letters*. 2001. V. 34. N. 6. P. 867-882



**Electrochemical detection of antibiotics in raw milk on liquid-metal interface*****Ostrokhishko A.A., Nikolaeva A.D., Berezina E.A., Nikolaev K.G.****1st year Master student**ITMO University**E-mail: ostrokhishko@infochemistry.ru*

Antibiotics are widespread in the food industry. They are applied for solving several tasks [1], [2]. Misusing of these substances leads to the bad consequences [3], [4]. Therefore, a residual concentration of antibiotics is an actual problem nowadays. Food safety control include analyses on antibiotics' containing, such as chromatography/mass-spectrometry [5], enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) [6]. The inhibition and ELISA have low cost in comparison with chromatographic and spectrometry method, but they all have one thing in common - long analysis time.

Here proposed a universal method of antibiotics detection on a liquid electrode with application of machine learning.

The eutectic gallium indium electrodes were chosen for electrochemical detection of antibiotics in a gel system. This system comprises buffered saline (NaCl, KCL, Na₂HPO₄, KH₂PO₄), agar-agar microbiological, and raw milk. Also, for increasing the sensitivity of electrodes and peak size an aptamer was added – it is a substance, which specifically connected with antibacterial drugs. A gel sample put on the electrodes and connect them; the measurements are taken using cyclic voltammetry. Collected data combined into one database, and then this database was loaded in Weka – a special program for machine learning. The statistical process was shown that almost all sample can be classified into right groups. The results have shown that the proposed method is work. Peaks on voltammograms are clearly visible. The aptamer, which was added in the gel system, increase the sensitivity of liquid electrodes, and redox peaks become more pronounce. One of the applied algorithms, Random Forest, have shown the best learning percentage.

In the future we are planning to develop an electronic tongue system, an array of sensors, for complex analyses of raw milk. Moreover, it is planned to improve architecture of applied algorithms for better percentages of learning.

Literature

1. Chuah L.-O., Antibiotic Application and Emergence of Multiple Antibiotic Resistance (MAR) in Global Catfish Aquaculture / L.-O. Chuah, M. E. Effarizah, A. M. Goni, and G. Rusul // *Curr. Environ. Heal. Reports.* – 2016. vol. 3, no. 2, pp. 118–127.
2. McEwen S. A., Antimicrobial use and resistance in animals / S. A. McEwen and P. J. Fedorka-Cray // *Clin. Infect. Dis. an Off. Publ. Infect. Dis. Soc. Am.* - 2002. vol. 34 Suppl 3, pp. S93–S106.
3. Kirchhelle C., Pharming animals: a global history of antibiotics in food production (1935–2017) // *Palgrave Commun.* - 2018. vol. 4, no. 1, p. 96.
4. Ribeiro C. F. A., Effects of Antibiotic Treatment on Gut Microbiota and How to Overcome Its Negative Impacts on Human Health / C. F. A. Ribeiro, G. G. de O. S. Silveira, E. de S. Cândido, M. H. Cardoso, C. M. Espínola Carvalho, and O. L. Franco // *ACS Infect. Dis.* – 2018. vol. 6, no. 10, pp. 2544–2559.
5. Liu T., Magnetic Chitosan Nanocomposite Used as Cleanup Material to Detect Chloramphenicol in Milk by GC-MS / T. Liu, J. Xie, J. Zhao, G. Song, and Y. Hu // *Food Anal. Methods* – 2014. vol. 7, no. 4, pp. 814–819.
6. Tao X., Simultaneous determination of chloramphenicol and clenbuterol in milk with hybrid chemiluminescence immunoassays // X. Tao, J. Shen, X. Cao, Z. Wang, X. Wu, and H. Jiang // *Anal. Methods.* – 2014. vol. 6, no. 4, pp. 1021–1027.





HealthNet flexible electronics based on carbon fiber modified with polyelectrolytes for ions determination

Pershina L.V., Nikolaev K.G., Shilovskikh V.V., Skorb E.V.

1st year master student

ITMO University, Infochemistry Scientific Center, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: pershina@infochemistry.ru

Human health monitoring involving non-invasive analysis of biological fluids requires reliable analytical methods. The most common for these purposes is the group of electrochemical methods due to high sensitivity and selectivity, fast response, availability, and good compatibility. In particular, ion-selective sensors have found wide application in various areas of analysis, including clinical diagnostics [1]. It is also known that sensor platforms based on fibrous textiles as a substrate open up prospects for the creation of wearable non-invasive sensors that allow real-time results [2].

Our approach is to create carbon fiber ion-selective electrodes for the development of wearable flexible electrochemical platforms. Carbon fiber was chosen as a conductive substrate due to its availability, low cost, flexibility, and the possibility of using it for measuring the determined components in microvolumes of the sample.

A key step in the development of sensors is the modification of carbon fiber with polyelectrolyte (PE) solutions. The working surface of the electrode was nanostructured using a Layer-by-Layer (LbL) assembly, including a stepwise electrostatic assembly of oppositely charged particles on the substrate surface [3]. This allows you to create a highly functional coverage. Thus, a polyionic assembly is formed on the carbon surface, forming a pseudo-internal solution and acting as an ion-electronic transducer.

The adsorption of polyethylene layers was studied by quartz crystal microbalance measurement and scanning electron microscopy. The formation of polyelectrolyte complexes was proved, probably due to their electrostatic interaction. It has been shown by electrochemical impedance that the ion-selective membrane is permeable to the ions being determined.

Ion-selective electrodes were obtained for each ion, such as potassium, sodium, calcium, and pH electrodes. Their electroanalytical characteristics have been studied. The electromotive force (EMF) was measured between the ISE and a commercial Ag/AgCl reference electrode. Calibration plots for sodium and calcium ions show the Nernst response over a concentration range of 10⁻⁴ to 1 M. The ISM for potassium ions determination shows a low slope concerning the Nernstian.

Thus, ion-selective electrodes were developed based on carbon fiber, modified with polyelectrolytes, selective to potassium, sodium, calcium ions and pH. The electroanalytical characteristics of the obtained electrodes were studied. In the future, the developed electrodes will be used in biological fluids to determine the main parameters. Then it is necessary to combine several sensors into a one-touch platform. After that, the sensor platform is integrated into various devices with software to transmit and transform the analyzed object's received data.

Reference

1. Shao, Y., Ying, Y., and Ping, J. Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: functional materials, transduction mechanisms, and development trends // *Chemical Society Reviews*. – 2020.
2. Terse-Thakoor, T., Punjiya, M., Matharu, Z., Lyu, B., Ahmad, M., Giles, G. E., Oweyung R., Alaimo, F., Baghini, M. S., Brunyé, T. T., Sonkusale, S. Thread-based multiplexed sensor patch for real-time sweat monitoring // *Npj Flexible Electronics*. – 2020. – V. 14. – № 1.
3. Skorb, E. V.; Volkova, A.V.; Andreeva, D.V. Layer-by-Layer Approach for Design of Chemical Sensors and Biosensors // *Curr. Org. Chem.* – 2015. – V. 19. – P. 1097–1116.





ПОДСЕКЦИЯ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Жюри:

Ефимова А.А., к.х.н., доц. (*председатель*)

Беркович А.К., к.х.н., с.н.с. (*секретарь*)

Черникова Е.В., д.х.н., проф. РАН

Ужинова Л.Д., к.х.н., доц.

Панова Т.В., к.х.н., н.с.

Ефимов А.В., к.х.н., с.н.с.

Жирнов А.Е., к.х.н., доц.

Сыбачин А.В., к.х.н., доц.

Ярышева А.Ю., к.х.н., с.н.с.

Спиридонов В.В., к.х.н., доц.

Ярышева Л.М., к.х.н., с.н.с.





Комплексы рН-чувствительных липосом с противоположно заряженными линейными и ионно-сшитыми полиэлектролитами

Абрамова Т.А., Попов А.С.

Студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Аспирант химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: tanyshaaa_pups@mail.ru

Липосомы активно используются в качестве контейнеров для инкапсулирования биоактивных веществ, при этом в последнее время развивается направление, связанное с концентрированием липосомальных контейнеров на полимерных носителях, что приводит к повышению эффективности доставки инкапсулированных веществ. Среди липосомальных контейнеров особое место занимают стимул-чувствительные, способные высвобождать загруженные в них вещества при изменении внешних факторов, таких как рН среды и температура. Использование липосом со встроенным рН-чувствительным липидом-переключателем позволяет быстро высвобождать инкапсулированное лекарство после попадания контейнера в области с пониженным значением рН, например, в опухоли, места воспалений или внутриклеточное пространство.

В данной работе получены комплексы рН-чувствительных липосом с противоположно заряженными коммерчески доступными полиэлектролитами: хитозаном и карбоксиметилцеллюлозой. Липосомы сформированы из электронейтрального фосфатидилхолина и амфифильного производного литохолоевой кислоты с анионными и катионными группами, присоединенными к противоположным концам стероидного ядра. Изучены составы комплексов, целостность мембран в контакте с поликатионами и устойчивость комплексов в водно-солевых средах.

Существенным недостатком липосом является низкая стабильность при хранении. В результате процессов, развивающихся с течением времени, липосомы могут преждевременно и неконтролируемо высвобождать инкапсулированные препараты. Поэтому при создании мультилипосомальных контейнеров для доставки лекарств одной из важнейших задач является повышение их стабильности во времени. В данной работе были исследованы изменения свойств комплексов рН-чувствительных липосом с противоположно заряженными линейными и ионно-сшитыми полиэлектролитами с течением времени и установлено, оказывают ли хитозан и карбоксиметилцеллюлоза влияние на стабильность рН-чувствительных липосом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ проекта 19-03-00314).





Закономерности формирования супрамолекулярного геля, содержащего наночастицы серебра, на основе водных растворов L-цистеин/AgNO₂ и N-ацетил-L-цистеин/AgNO₂

Аверкин Д.В.^{1,2}, Потапенкова Т.В.¹, Вишневецкий Д.В.¹

Аспирант, 2 курс аспирантуры

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, г.п. Менделеево, Россия

averkin@vniiftri.ru

Исследования в области молекулярной самосборки продолжают притягивать внимание ученых со всего мира. Это связано с многообразием возможных структур, которые формируются в ходе самоорганизации, а соответственно и их различными конечными свойствами. Недавно коллектив авторов из ТвГУ открыл новейшую супрамолекулярную гель-систему, содержащую наночастицы серебра (НЧС), используя один из подходов зеленых нанотехнологий [1]. Были получены первые результаты и выдвинут возможный механизм самоорганизации, а также показаны некоторые биоактивные свойства гелевой композиции.

В настоящей работе объектами изучения стали системы, полученные смешением водных растворов низкой концентрации на основе серосодержащих аминокислот – L-цистеина (ЦИС) и AgNO₂, а также N-ацетил-L-цистеина (НАЦ) и AgNO₂. В ходе эксперимента варьировались концентрации исходных компонентов и их соотношение. Синтезированные системы были исследованы методами УФ-спектроскопии, динамического рассеяния света, измерения дзета-потенциала и проводимости, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рентгено-дифракционного анализа.

Установлено, что химическая природа аминокислоты существенно влияет на возможность получения одновременно тиксотропного геля и НЧС в его матрице. Это характерно для системы с ЦИС и не характерно для НАЦ. Изменение концентрации исходных компонентов и их соотношения позволяет контролировать конечные важные характеристики системы: вязкость, стабильность, дисперсность, форма и размеры НЧС, величина заряда, концентрация НЧС и индекс полидисперсности.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного.

Литература

1. D.V. Vishnevetskii, A.R. Mekhtiev, T.V. Perevozova, D.V. Averkin, A.I. Ivanova, S.D. Khizhnyak and P.M. Pakhomov. L-cysteine/AgNO₂ low molecular weight gelators: self-assembly and suppression of MCF-7 breast cancer cells. // *Soft Matter*. 2020. 16 9669-9673. doi.org/10.1039/D0SM01431A.



**Синтез циклических карбонатов и их сополимеров с L-лактидом***Агаева М.У.,¹ Манкаев Б.Н.¹**Аспирант, 3 года обучения**¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: milaneagayeva@gmail.com*

В настоящее время подготовка одномерных материалов волокнистой структуры развивается интенсивно как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Наибольшее применение такие материалы находят в области регенеративной медицины и клеточных технологий, представляя собой скаффолды - каркасы для выращивания клеток и органов, фильтрующие и впитывающие материалы для лечения ран и т.п. Используемые для таких материалов синтетические биоразлагаемые полимеры представляют в большинстве своем полимеры на основе лактида, гликолида и ϵ -капролактона [1]. Поликарбонаты лучше подходят для биомедицинских применений, чем алифатические сложные полиэфиры, поскольку алифатические сложные полиэфиры образуют кислотные соединения во время разложения, которые могут влиять на ткани или ДНК [2]. Введение в такие (со)полимеры на стадии синтеза боковых функциональных групп открывает широкие возможности в варьировании свойств и последующей модификации поверхности волокон для придания необходимых для конкретной задачи свойств или дополнительной биологической активности.

Целью данной работы является синтез циклических карбонатов, содержащих функциональные группы, формирование и исследование их полимеров и сополимеров с лактидом в разных соотношениях мономеров, поиск оптимальных инициаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-17029).

Литература

1. Ma P. X. Scaffolds for tissue fabrication // *Materials Today*. 2004, №7(5). p. 30–40.
2. Brannigan R.P., Dove A.P. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates // *Biomater Sci*. 2017, №5. p. 9–21.





Синтез и исследование поверхностных свойств новых мультиблок-сополимеров норборнена и циклооктена с кремний- и кислородсодержащими заместителями

Аджиева О.А., Жигарев В.А.

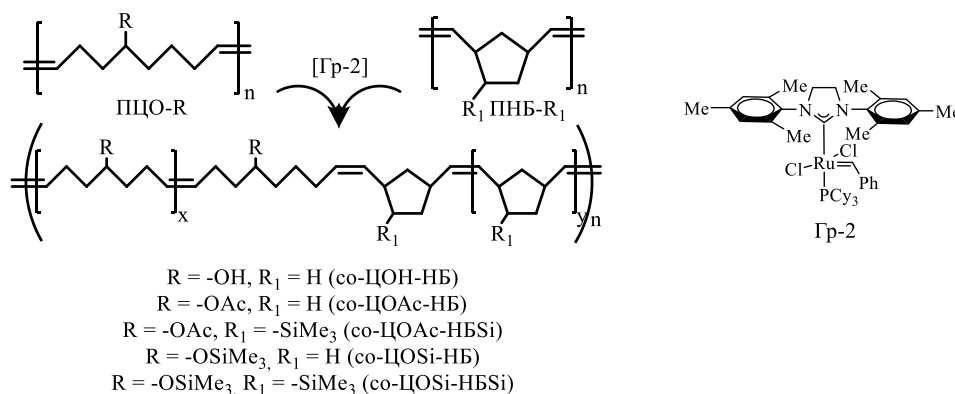
Аспирант, 1-й год обучения

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: olga.adzhieva96@gmail.com

Сополимеры с блоками разной жесткости и разнообразными функциональными заместителями в боковой цепи обладают способностью к образованию наноструктур с выраженными амфифильными, поверхностными и газоразделительными свойствами, интересными с точки зрения фундаментальной науки и перспективными для использования в современных технологиях [1]. Вместе с тем, большая часть исследований посвящена ди- и триблок-сополимерам, а мультиблок-сополимерам уделяется гораздо меньше внимания.

В настоящей работе впервые осуществлена реакция макромолекулярного кросс-метатезиса [2] между стеклообразными полинорборненом/кремнийзамещенным полинорборненом (ПНБ- R_1) и эластомерными кремний- и/или кислородсодержащим полиоктенамером (ПЦО- R) под действием Ru-карбенового катализатора Граббса 2-го поколения (Гр-2). Получен широкий ряд новых функциональных статистических мультиблок-сополимеров с различной степенью блочности и заместителями только в одном или в обоих типах блоков.



Строение и термические свойства мультиблок-сополимеров исследованы методами 1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, ГПХ, ДСК. Поверхностные свойства синтезированных сополимеров изучены методом сидячей капли. Установлена возможность регулирования гидрофобных и гидрофильных характеристик сополимеров в зависимости от природы заместителя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00703. Выражаем благодарность научным руководителям Грингольц М.Л., Денисовой Ю.И. и Кудрявцеву Я.В. за помощь, ценные советы и рекомендации при выполнении работы.

Литература

1. P. Alexandridis. Amphiphilic copolymers and their applications // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 1996, №1(4). p. 490–501.
2. Y. I. Denisova, A. V. Roenko, O. A. Adzhieva, M. L. Gringolts, G. A. Shandryuk, A. S. Peregudov, E. Sh. Finkelshtein and Y. V. Kudryavtsev. Facile synthesis of norbornene–ethylene–vinyl acetate/vinyl alcohol multiblock copolymers by the olefin cross-metathesis of polynorbornene with poly(5-acetoxy-1-octenylene) // Polym. Chem. 2020, №11. p. 7063–7077.





Полые микрогели в двухкомпонентных растворителях: компьютерное моделирование

Анахов М.В., Гумеров Р.А.

Аспирант 4 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: anakhov@polly.phys.msu.ru

Полимерные микрогели представляют собой макромолекулярные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Известно, что в системах несовместимых жидкостей типа вода/масло, где доля одной из компонент, для определенности – масла, мала, микрогели с регулярной архитектурой способны к селективному поглощению масла [1]. При этом основной причиной поглощения является не какое-либо физическое притяжение, а несовместимость между молекулами жидкостей, взаимодействие между которыми при поглощении экранируется сегментами микрогеля. Эта способность микрогелей к селективному поглощению может быть полезна, например, для очищения воды от нефти при нефтеразливах или нефти от воды при добыче нефти.

Научный интерес заключается в изучении влияния архитектуры микрогелей на их способность к селективному поглощению минорной фазы. В частности, интерес представляют микрогели, имеющие внутри полость, наличие которой может сильно изменить абсорбционное поведение микрогеля. Можно ожидать, что наличие полости повысит объем поглощаемой жидкости, приходящейся на одиночную коллоидную сетку и таким образом повысит эффективность очистки за счет использования меньшего количества вещества. Однако данный вопрос остается малоизученным.

В данной работе с помощью компьютерного моделирования методом диссипативной динамики частиц было изучено набухание полых микрогелей в гетерогенных системах типа вода/масло. Было продемонстрировано, что наличие полости в микрогеле приводит к существованию двух основных режимов поглощения: поглощение оболочкой и полостью. Вероятность реализации того или иного режима напрямую зависит от концентраций жидкостей. Также обнаружено, что емкость полых микрогелей значительно превышает емкость микрогелей с регулярной структурой и обладающих аналогичным размером в хорошем растворителе. Кроме того, исследование влияния жесткости микрогеля на процесс абсорбции показало, что «мягкие» микрогели способны деформироваться в процессе абсорбции, что открывает перспективы для синтеза несферических микрогелей.

Работа выполнена под научным руководством профессора Потемкина И.И. и при поддержке грантов РФФИ № 21-73-30013 и Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794). Моделирование проводилось на оборудовании центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Anakhov M.V., Gumerov R.A., Richtering W., Pich A., Potemkin I.I. Scavenging One of the Liquids versus Emulsion Stabilization by Microgels in a Mixture of Two Immiscible Liquids // ACS Macro Letters. 2020. Vol. 9 (5). p. 736-742.



**Особенности формирования нанокompозитов
«Альгинат-Маггемит» и их магнито-термические свойства**
Антонова Ю.А.¹, Спиридонов В.В.¹, Лукманова А.Р.²

Студент, 5 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о
материалах, Москва, Россия
E-mail: julia_antonova@bk.ru*

Целью данной работы являлось получение магнитоуправляемых водорастворимых, стабильных, функциональных и биосовместимых полимерных нанокompозитов.

В качестве прекурсора для получения магнитного оксида железа была использована соль Мора. В качестве полимерной матрицы - природный анионный полисахарид - натриевая соль альгиновой кислоты (алг-Na).

Синтез композиционного материала на основе альгината натрия и наночастиц оксидов железа проводился при комнатной температуре следующим образом: к 1 мл 2%-ому раствору альгината натрия приливали 1 мл раствора соли Мора, затем – 1 мл раствора гидроксида натрия, после этого по каплям прикапывали 1 мл раствора гипофосфита натрия. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 часов.

Было обнаружено, что содержание наночастиц в образцах регулируется соотношением исходных реагентов, использованных при синтезе. Размер наночастиц в полученных композитах не зависит от соотношения исходных реагентов и составляет около 11 нм.

Было показано, что при растворении в воде нанокompозиты формируют коллоидные дисперсии микрогелевых частиц со средним гидродинамическим диаметром 160-230 нм и отрицательно заряженной поверхностью. Устойчивость к агрегации зависит от количества наночастиц, включенных в полимерную матрицу.

Было показано, что при формировании геля до восстановления Fe^{+2} участвует G-блок альгината. В процессе формирования магнитного наногеля участвует M-блок альгината.

Была продемонстрирована чувствительность растворов нанокompозитов к действию внешнего магнитного поля. Максимальное изменение температуры раствора образца композита при действии переменного магнитного поля составило 19 градусов.

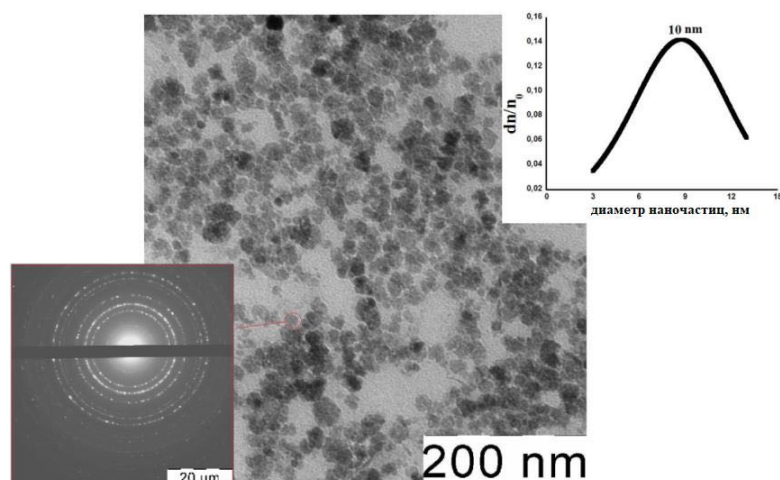


Рис.1. ТЭМ-микрофотографии образца с содержанием железа 9,7%вес. и распределение размеров наночастиц в композите.



Реологическое поведение водных растворов пектина

Афанасьева М.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Бакирский государственный университет,

химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: flash.superheroi@mail.ru

В настоящее время существует большая потребность в разработке материалов для биомедицины. Среди них – различные типы лекарственных форм, имплантаты, матрицы для доставки биологически активных веществ и скаффолды для тканевой инженерии. В качестве основы для подобного рода материалов чаще всего используют биосовместимые физиологически активные полимеры природного происхождения. Среди таких полимеров – пектин. Материалы на основе пектина всегда получают путем переработки растворов, а свойства материалов в существенной мере определяются реологическими (вязкостными) характеристиками растворов полимера.

Реология растворов неионогенных полимеров имеет давнюю историю и изучена достаточно хорошо. Для них четко определена граница концентрационных режимов растворов полимеров. Роль этой границы выполняет точка кроссовера, определяемая как концентрация раствора, при которой начинается перекрывание макромолекулярных клубков и формирование сетки зацеплений. Реологическое поведение полиэлектролитов изучено в меньшей степени. Наличие электростатического отталкивания между полимерными ионами может повлиять как на значение точки кроссовера, так и на формирование сетки зацеплений. К сожалению, экспериментальных данных по изучению реологических свойств растворов полиэлектролитов на сегодняшний день недостаточно для того, чтобы сделать однозначные выводы о механизме смены концентрационных режимов. В связи с этим, целью данной работы стало исследование реологического поведения водных растворов пектина – природного полисахарида, представляющего собой полиэлектролит и обладающего спектром физиологической активности.

В ходе работы были исследованы водные растворы пектина в интервале концентраций от 0,05 до 20% мас. Реологические измерения проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III в осцилляционном режиме в области линейной вязкоупругости в диапазоне амплитуд от 0,1 до 10 Па и частот осцилляции от 0,1 до 10 Гц. Энергию активации вязкого течения исследовали в диапазоне температур от 15 до 80°C.

В ходе исследования было показано, что резкое повышение динамической вязкости растворов пектина и переход из одного концентрационного режима (разбавленный раствор) в другой (полуразбавленный) происходит не при концентрации кроссовера, как это имеет место для растворов неионгенных полимеров, а значительно позже. Этот переход сопровождается резким ростом значений модуля накоплений и потерь. Формирование флуктуационной сетки зацеплений сопровождается ростом энергии активации вязкого течения. Определенные значения энергии активации вязкого течения пектина невысоки, и в случае разбавленных растворов по порядку величины совпадают с энергией активацией вязкого течения растворителя. В ходе исследования также была определена концентрация, при которой модуль накоплений становится больше модуля потерь, т.е. вязкоупругая жидкость становится упруговязким телом, а полимерная жидкость теряет текучесть.

Проведенное исследование растворов пектина показало, что полиэлектролитная природа полимера во многом определяет его реологическое поведение. Эти особенности проявляются в виде низких значений энергии активации вязкого течения, в отсутствии аномалии вязкого течения растворов выше точки кроссовера, а также существованием концентрационной области, в которой макромолекулы уже соприкасаются друг с другом, но флуктуационной сетки зацеплений не образуют.





Влияние условий синтеза на формирование поли(арилфталид-стирольных) сополимеров

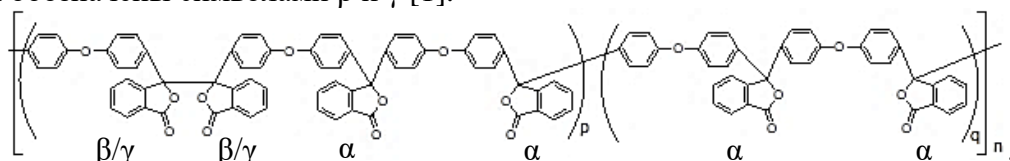
Аюпова А.Р., Янгиров Т.А., Абдуллин Б.М.

Инженер

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: kutusheva96@mail.ru

Исследовано влияние химического строения, концентрации и молекулярной массы (ММ) сополиарилфталидов (ПАФ) на формирование поли(арилфталид-стирольных) сополимеров в реакции термической полимеризации (120°C). Макромолекулы исходных ПАФ содержат два типа звеньев: *p*-звенья, содержащие одиночные и смежные фталидные группы, и *q*-звенья, содержащие только одиночные α фталидные группы. Дифталидные группы имеют рацемическую (\pm) и *мезо*-конфигурации, фталидные циклы в таких группах обозначены символами β и γ [1].



ПАФ1-ПАФ10

где $p:q = (0 \div 10):(0 \div 20)$.

Полимеризацию проводили при разном весовом соотношении ПАФ и стирола: 1:9 и 3:2.

В первом случае обнаружено влияние состава и ММ сополиарилфталидов на фазовое состояние реакционной смеси в ходе полимеризации. При полимеризации с участием ПАФ с высоким содержанием одиночных фталидных групп происходит расслоение реакционной смеси на две несмешивающиеся фазы: верхнюю прозрачную и нижнюю мутную с более высокой вязкостью. Вне зависимости от состава, двухфазные системы образуются при использовании ПАФ с ММ $(70-90) \times 10^3$. При этом, в макроцепях сополиарилфталидов могут преобладать как смежные, так и одиночные фталидные группы. Изменение концентрации исходных компонентов – увеличение в 2 раза (с 45 до 90 масс. %) или, наоборот, разбавление в 1.5 раза – не сказывается на фазовом состоянии реакционной смеси. Но при разбавлении исходного раствора в 3 раза полимеризационная система остается гомогенной в течение всего процесса.

Во второй серии экспериментов фазовое состояние реакционной смеси не зависит от состава и ММ сополиарилфталидов: во всех случаях до завершения полимеризации система остается гомогенной, но выход поли(арилфталид-стирольных) сополимеров в этом случае возрастает в ~ 1.5 раза.

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что верхняя фаза содержит сополимер, обогащенный звеньями стирола, а нижняя фаза – сополимер с преобладанием арилфталидных звеньев. В сополимерах, формирующиеся в гомогенных условиях (первая серия), также преобладают полистирольные звенья, но содержание арилфталидных фрагментов в $\sim 2-3$ раза выше. В макроцепях сополимеров из реакционных смесей второй серии содержание арилфталидных звеньев в $\sim 6-7$ раз выше стирольных. Изучены термические свойства сополимеров на воздухе и в инертной среде.

Литература

1. Янгиров Т.А. и др. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2021, Т. 63, № 1, с 16-24.





Получение растворов силоксанового производного бензоциклобутена в мезитилене с различной вязкостью для формирования полимерных пленок

Бондаренко В.В.¹, Балаченкова С.Е.^{1,2}

Старший инженер

¹АО «Центральный научно-исследовательский технологический институт ТЕХНОМАШ», Москва, Россия

²Российский технологический университет МИРЭА, институт тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: balachenkovas@cnititm.ru

В последние годы ведутся интенсивные исследования по созданию полимеров для применения в электронике в качестве диэлектрических покрытий. Одним из первых коммерчески успешных продуктов этого типа стал силоксановый полимер DVS-BCB, содержащий фрагменты бензоциклобутена (БЦБ), реализуемый под маркой CYCLOTENE™ [1]. Полимерные покрытия DVS-BCB, обладают низкой диэлектрической проницаемостью $\epsilon=2,65$, высокой термической стабильностью ($T_{d5\%}=467^\circ\text{C}$), низким влагопоглощением, хорошими механическими характеристиками.

Ведутся интенсивные исследования других БЦБ-содержащих материалов, например, 1,3-бис(1,2-дигидробензоциклобутен-4-ил)-1,3-диметил-1,3-дивинилсилоксан (DBDVS), который является изомером DVS-BCB [2]. Целью данной работы являлось изучение вязкости растворов олигомеров DBDVS в мезитилене.

Для этого осуществляли кипячение растворов DBDVS в мезитилене ($T_{\text{кип.}}=165^\circ\text{C}$). При этом происходит частичная олигомеризация мономерного соединения, так как при данной температуре активируются циклобутеновые кольца, что делает их способными к реакции 4+2 и 4+4 присоединения с другими «активированными» молекулами БЦБ. Кипячение проводилось в атмосфере аргона.

В результате получена зависимость вязкости раствора DBDVS с концентрацией 25% (вес.) в мезитилене от времени кипячения, представленная на рисунке 1. Измерение вязкости проводили на вибрационном вискозиметре A&D SV-1A (диапазон 0,1-1000 мПа·с). Установлено пороговое значение времени олигомеризации, после которого реакционная смесь необратимо переходит в состояние геля (28 часов).

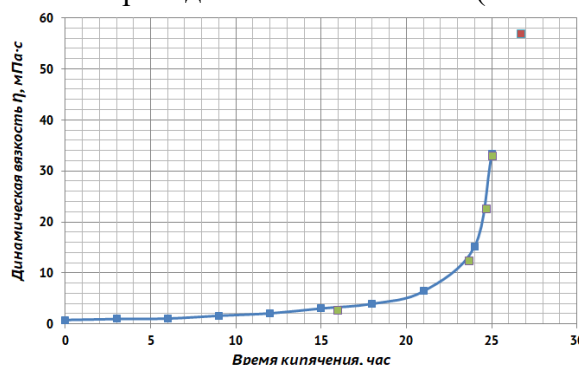


Рисунок 1 - Зависимость вязкости раствора DBDVS с концентрацией 25% (вес.) в мезитилене от времени кипячения

Для получения растворов DBDVS с более высокой вязкостью использовали метод вакуумной отгонки растворителя на роторном испарителе. Удалось сформировать растворы с содержанием DBDVS 36% (вес.) ($\eta=415$ мПа·с), 41,5% (вес.) ($\eta>1000$ мПа·с), 46% (вес.) ($\eta>1000$ мПа·с). При этом растворы сохраняли текучесть, что позволяет их использовать для получения полимерных пленок методом центрифугирования.

Литература

1. <http://www.dow.com/cyclotene>
2. Cheng Yu. et al. Hydrolysis and condensation of a benzocyclobutene-functionalized precursor for the synthesis of high performance low-K polymers // RSC advances. – 2017. – Т.7. – С.17768-17768.



**Жидкокристаллические холестерические композиты эластомеров:
механически-активированное управление их оптическими свойствами**

Баленко Н.В.,¹ Шibaев В.П.,¹ Бобровский А.Ю.¹

Аспирант 4 года

*¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: balenko.nik.msu@gmail.com

Сочетание жидких кристаллов и полимеров в одном материале интересно тем, что такие «гибридные» композиты проявляют уникальные оптические свойства, характерные для жидких кристаллов и, одновременно, обладают механическими характеристиками полимеров. Помимо хорошо известных жидкокристаллических (ЖК) полимеров, где ЖК молекулы ковалентно связаны с полимерной цепью, к таким материалам относятся полимер-диспергированные жидкие кристаллы (PDLC). PDLC представляют собой композиты на основе полимерной матрицы и низкомолекулярных жидких кристаллов, диспергированных в них в виде капель микронных размеров. При использовании эластичной полимерной матрицы и холестерических жидких кристаллов есть возможность влиять на свойства последних с помощью механической деформации, поскольку шаг спирали холестерической структуры чувствителен к механическому полю. В данной работе разработан подход к созданию механочувствительных холестерических PDLC и было изучено влияние механической деформации таких композитов на их оптические свойства.

В качестве эластичной матрицы использовали полиуретановый эластомер, получаемый *in situ* по реакции полиприсоединения. Холестерическую ЖК смесь с селективным отражением света (SRB) в видимой области и ЖК фазой при комнатной температуре получали путем смешения хиральных производных холестерина. Изначально растворенная в изоцианатном компоненте ЖК смесь выделяется в отдельную фазу с образованием сферических капель в процессе формирования полимера.

Обнаружено, что под действием механического растяжения происходит изменение цвета плёнок ЖК композитов (рис.1), то есть смещение пика селективного отражения света в коротковолновую область.

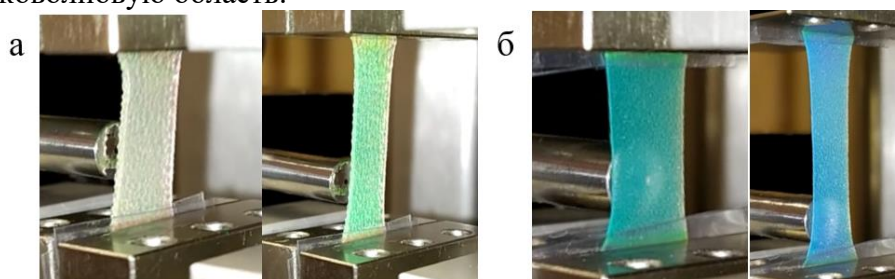


Рисунок 1. Изменение цвета в процессе растяжения на 100% образцов, содержащих 15% ЖК смесей с разным положением пика SRB (а~800нм, б~550нм)

Этот эффект связан с механо-индуцированным уменьшением шага спирали холестерического жидкого кристалла при одноосном растяжении композита. Показано, что величина смещения пика селективного отражения света зависит от скорости деформации и может достигать 200 нм. Наблюдаемое изменение цвета полностью обратимо – после релаксации напряжения или возвращении образца к исходным размерам исходные оптические свойства восстанавливаются.

Предложенный простой способ получения механо-чувствительных композитов может быть использован для создания датчиков деформации, фотонных материалов с регулируемыми оптическими свойствами и т.д.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-03-00337, 19-53-26007) и Российского научного фонда (19-13-00029).



Влияние усилителя липкости и антиоксиданта на прочностные и адгезионные свойства терморезактивных адгезионных композиций на основе сополимера этилена с винилацетатом

Безруков Н.П.^{1,2}, Смирнова Н.М.², Ядыкова А.Е.², Ильин С.О.², Антонов С.В.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*

²*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

E-mail: 6118354592@mail.ru

Применение термопластичных пленок при повышенных температурах ограничено вследствие плавления полимерных компонентов. Использование в термоклеевых пленках сшивающего агента, вступающего в реакцию при температуре, несколько превышающей температуру переработки основы (полимеров или сополимеров), позволяет изготавливать такие пленки методом экструзии – стандартным методом переработки термопластов, а сшивку проводить после формования, при несколько большей температуре. Благодаря сшивке такие пленки демонстрируют преимущества в отношении максимальной температуры эксплуатации и адгезионной прочности соединений с различными субстратами (металл, стекло). Однако, помимо сшивающего агента, в термоклеевую композицию могут входить и другие компоненты, в частности, антиоксиданты (АО) и–усилители адгезии. Целью настоящей работы является исследование влияния данных компонентов на адгезионные и прочностные свойства сшиваемых термоклеевых пленок.

В качестве полимера-основы использовался сополимер этилена с винилацетатом (ЭВА) с содержанием винилацетатных звеньев 33% масс. Роль сшивающего компонента выполняла техническая перекись бензоила (ПБ). В качестве усилителя липкости и стабилизирующего компонента использовали малеиновый ангидрид и антиоксидант фенольного типа соответственно. Приготовление композиций производили в расплаве с помощью смесителя Naake Polydrive (Германия). Формирование пленок для испытаний проводили на лабораторном ламинаторе HLCL-1000 (ChemInstruments, США). Реологические свойства систем исследовали на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments, США) с использованием узла плоскость–плоскость. Измерения прочности сшитых композиций при разрыве и адгезионной прочности склейки со стеклом и металлом при сдвиге проводили на разрывной машине ТТ-1100 (ChemInstruments, США).

Реологические испытания показали, что введение малеинового ангидрида в композицию ЭВА/ПБ не оказывает сильного влияния на кинетику сшивки и величину предела текучести сшитых систем. Однако для сшитой композиции, содержащей в своем составе как ангидрид, так и антиоксидант, характерно наибольшее значение предельной вязкости и предела текучести среди исследуемых систем. Подобные результаты могут быть связаны с реакцией перэтерификации между сополимером и стабилизатором и частичной прививкой фрагментов АО к молекулам сополимера.

Введение усилителя адгезии приводит к росту прочности на разрыв и адгезионной прочности при сдвиге сшитых композиций на основе ЭВА/ПБ. Это обусловлено проводимой функционализацией в расплаве малеиновым ангидридом в присутствии перекисного инициатора и, соответственно, ростом межмолекулярных взаимодействий. Наличие АО в таких системах приводит к небольшому снижению адгезионных и прочностных показателей.



**Комплексы на основе полистиролсульфокислоты, полиэтиленоксида и поли-(3,4-этилендиокситиофена)****Бодаев В.О. Пышкина О.А. Ярышева А.Ю. Ярышева Л.М. Литманович Е.А. Сергеев В.Г.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: bodaev.v@yandex.ru*

В последнее время все большее внимание привлекают комплексы проводящих полимеров на непроводящих полимерных матрицах, придающих проводящим полимерам свойства, которыми они не обладают, такие как, например, диспергируемость в воде и эластичность, которая является необходимой для разработки эластичных электропроводящих связующих материалов для аккумуляторных электродов, частицы электрохимически активного материала которого изменяют объём в процессе заряда/разряда электрода. Однако все известные проводящие полимеры являются чрезвычайно хрупкими и не проявляют способности к растяжению. Разрывное удлинение плёнок на основе комплексов поли-(3,4-этилендиокситиофена) и полистиролсульфоновой кислоты (ПЭДОТ-ПССК), одного из наиболее часто используемых полимеров, составляет <2%. Наиболее распространенным методом придания эластичности комплексам на основе ПЭДОТ является смешение комплекса ПЭДОТ-ПССК с гибкоцепными полимерами, такими как полиэтиленоксид (ПЭО), полиэтиленгликоль (ПЭГ) и поливиниловый спирт (ПВС). Описанные в литературе методики смешения, как правило, не предполагают возможности контролировать однородность полученных смесей, что в итоге часто приводит к образованию неоднородных смесей и композитов.

В настоящей работе проведено сравнение тройных систем на основе ПССК-ПЭО-ПЭДОТ, полученных как методом смешения комплексов ПЭДОТ-ПССК с ПЭО, так и полимеризацией ЭДОТ в растворах комплексов ПССК-ПЭО, кроме того охарактеризовано поведение двойных комплексов ПССК-ПЭО в растворах и твёрдом виде.

Методом вискозиметрии показано, что в разбавленных как в водных, так и в водно-солевых растворах, взаимодействие между ПССК и ПЭО отсутствует и система представляет собой совместимую смесь полимеров в общем растворителе. Однако при добавлении кислоты образуются нерастворимые в воде комплексы ПССК-ПЭО в виде коацерватов. Показано, что увеличение мольного соотношения [ПЭО]:[ПССК] с 0,25 до 4 приводит к увеличению выхода образующихся коацерватов.

В полуразбавленных растворах ПССК и ПЭО образуют водорастворимые комплексы на водородных связях как в водных, так и в водно-солевых растворах, причем концентрационные режимы растворов таких комплексов не зависят от способа их получения – разбавления раствора или его концентрирования.

Исследованы механические свойства плёнок, образующихся из растворов комплексов ПЭО-ПССК, и показано, что при возрастании [ПЭО]:[ПССК] с 0,85 до 2,57 наблюдается переход хрупких свойств к пластичным (ϵ_r изменяется от 11% до 730%).

Показано, что свойства как тройных смесей ПЭДОТ-ПССК-ПЭО, так и продуктов синтеза ПССК-ПЭО-ПЭДОТ зависят от концентрации ЭДОТ: с её возрастанием повышается проводимость и снижается эластичность плёнок на основе тройных систем. Кроме того, показано, что в отличие от хрупких плёнок на основе смесей, плёнки комплексов ПССК-ПЭО-ПЭДОТ обладают эластичностью более 100%.



**Конъюгаты дексаметазона с хитозаном для интравитреальной доставки****Бокатый А.Н.**

Магистр, 1 курс

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Россия

E-mail: qwezakura@yandex.ru

Интравитреальная инъекция является одним из наиболее популярных и эффективных способов доставки лекарственных средств в задний сегмент глаза и лечения офтальмологических заболеваний, однако при длительном применении инъекции могут приводить к отслоению сетчатки и снижению эффективности терапии. Поэтому требуются интравитреальные системы доставки, которые будут обладать пролонгированным действием, при этом поддерживая терапевтические концентрации в течение длительного времени. Использование полимерных конъюгатов для интравитреальной доставки (например, кортикостероида дексаметазона, Декс) имеет большой потенциал, однако до сих пор этот подход используется крайне редко.

Цель исследования – разработка способа конъюгирования Декс с хитозаном (ХЗ) для возможного использования в качестве интравитреальной системы доставки дексаметазона. В рамках поставленной цели задачами исследования были: (i) получение и характеристика сукцинилдексаметазона (Сук-Декс), (ii) разработка методики синтеза Сук-Декс с ХЗ и характеристика полученных конъюгатов (Сук-Декс-ХЗ), (iii) сукцинирование Сук-Декс-ХЗ для формирования отрицательно заряженных частиц (Сук-Декс-ХЗ-Сук), (iv) изучение физико-химических характеристик конъюгатов (гидродинамический диаметр и ζ -потенциал) и кинетики высвобождения Декс.

Сук-Декс был получен взаимодействием Декс и янтарного ангидрида в среде пиридина. Сук-Декс-ХЗ получали методом карбодиимидной активации реакцией хитозана и Сук-Декс в присутствии N-(3-диметиламинопропил)-N'-этилкарбодиимида гидрохлорида и N-гидроксисукцинимидом при различных мольных соотношениях реагентов, в результате чего были получены 4 конъюгата со степенью замещения от 2 до 4%, которые в дальнейшем сукцинировали янтарным ангидридом. Все синтезированные конъюгаты охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии. Наличие гидрофобного фрагмента (Декс) и гидрофильных групп (-NH₂, -COOH, -OH) в конъюгатах приводит к образованию в водной среде самособирающихся частиц субмикронного размера (400 – 1100 нм). ζ -Потенциал несукцинированных конъюгатов составил +(13–23) мВ и -(27–32) мВ для сукцинированных образцов. Изучение кинетики высвобождения показало, что полученные конъюгаты пролонгировано высвобождают как Декс. так и Сук-Декс суммарно в количестве 8-10% в течение 30 дней. Факт наличия двух форм дексаметазона требует подтверждения противовоспалительной активности Сук-Декс и ее сравнения с таковой для нативного Декс.

Работа выполнена при финансовой поддержке мегагранта Правительства Российской Федерации (проект 14.W03.31.0025).



**Влияние начального нагружения на озоностойкость вулканизатов****Бочкарев Е.С., Дроздов Е.В., Буравов Б.А.***Аспирант, 4 года обучения**Волгоградский государственный технический университет,**Волгоград, Россия**E-mail: w_tovn@mail.ru*

Резинотехнические изделия являются неотъемлемой частью конструкций современных сложных технических систем таких как, станки, автомобильный транспорт и многое другое. Однако резины являются одним из слабых мест конструкций, разрушение которых, может привести к разрушению конструкции в целом.

Работа посвящена исследованию влияния начального нагружения на озоностойкость вулканизатов на основе каучуков общего назначения, наполненных белой сажей, вулканизованных пероксидом Луперокс Ф-40, донором серы Тиурам Д и Сульфенамидом Ц с серой. Учитывая, что озонное старение не изменяет механизма разрушения эластомеров, применение экспресс метода ТОМ (техническая озоностойкость материалов) [1] позволило эффективно оценить поведение вулканизатов с использованием критических индексов разрушения отображающих динамику перколяционного процесса [2]. Базовые характеристики: оптимум вулканизации и степень сшивания резин определялись на реометре MDR 3000 Professional, физико-механические свойства и сопротивление раздиру резин на разрывной машине Zwick (ГОСТ 270-75, ГОСТ 262-93). Озоностойкость вулканизатов оценивали при расходе озono-воздушной смеси 9 л/ч с содержанием озона 17 мг/л.

Комплекс базовых характеристик реометрических и физико-механических свойств показал, что большей степенью сшивки обладали резины, полученные с применением органического пероксида, так же данные резины демонстрировали высокие значения модуля при удлинении 100% и твердость. Резины, вулканизованные с применением донора серы и стандартной системы, демонстрировали лучшую стойкость к сопротивлению раздиру и разрывную прочность [3,4]. Увеличение величины начального нагружения от 30 кПа до 90 кПа показало нелинейное изменение озоностойкости, обнаружены величины начального нагружения, при которых скорость разрушения материала снижалась. Однако в перестроенной зависимости критического индекса «бета» от «скорости разрушения» резины, после образования трещины, получена зависимость, продемонстрировавшая резкое увеличение скорости разрушения при значениях «бета» меньше 0.2. Сравнительный анализ полученных данных по методу ТОМ и базовых характеристик резин показал, что увеличение степени сшивки приводит к увеличению параметра «время до начала разрушения» вулканизатов. Кроме того, обнаружено снижение параметра «скорость разрушения» с параметром сопротивление раздиру резин.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90172

Литература

1. Тужиков О. О., Ольшанский О. В., Медников С. В., Байерляен Р., Байерляен Х. "ТОМ-3000" - автоматизированный испытательный комплекс для определения озоностойкости резин // Каучук и резина. 2009. № 2.
2. Тужиков О. О., Медников С. В. К вопросу о стандартных критериях озоностойкости вулканизатов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 7.
3. Бочкарев Е.С., Сидоренко Н.В., Буравов Б.А., Медников С.В., Тужиков О.О. Влияние типа вулканизирующей группы на свойства вулканизатов на основе бутадиенитрильного каучука// Известия ВолгГТУ. 2019. №5.
4. Востриков Д.С., Бочкарев Е.С., Димитров П.В., Ваниев М.А. Исследование влияния эффективных вулканизирующих систем на свойства резин на основе бутадиенитрильного каучука // Известия ВолгГТУ. 2019. №12.





Изучение амфифильных молекулярных щеток на межфазной границе методом компьютерного моделирования

Бугаева А.С.

Студент, 3 курс бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: bugaeva.as18@physics.msu.ru

Молекулярные щетки — макромолекулы, состоящие из длинной полимерной цепи, называемой остовом, и более коротких боковых цепей [1]. Отличительной особенностью таких полимеров является увеличенная (наведенная) персистентная длина в хорошем растворителе ввиду стерического отталкивания между боковыми цепями, что обеспечивает макромолекулам цилиндрическую форму при небольшой длине остова. При этом по химическому составу боковые цепи обычно отличны от цепи-остова, и в случае прививки цепей двух и более сортов полученные сополимеры будут обладать амфифильностью. Будучи растворенными в селективном растворителе, амфифильные щетки будут формировать мицеллы, агрегационное число которых будет намного меньше, чем у сходных по композиции линейных блок-сополимеров. В предельном случае возможно формирование мономолекулярных мицелл, имеющих несферическую форму и которые могут применяться в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарств. Помимо самоорганизации в селективном растворителе, амфифильные молекулярные щетки, наряду с ПАВ и блок-сополимерами, проявляют высокую поверхностную активность и могут служить в качестве эффективных стабилизаторов эмульсий. При адсорбции на межфазную границу, боковые цепи ориентируются в те фазы, в которых они обладают наибольшей растворимостью. Однако возможна ситуация, когда вторая фаза для будет являться плохим растворителем для всех компонент полимера (например, для случая межфазной границы вода/воздух), в результате чего внутри полимерного монослоя происходит самоорганизация, в частности, происходит формирование поверхностных мицелл. В случае плоской межфазной границы (например, в пленках Ленгмюра — Блоджетт) осаждение полученных монослоев на твердую подложку приведет к получению сверхтонкой наноструктурированной полимерной пленки, которая впоследствии может служить шаблоном как, например, для получения монодисперсных металлических наночастиц, так и для получения двумерных фотонных кристаллов. При этом морфология сформированного на межфазной границе монослоя будет зависеть как от его степени сжатия, так и от архитектуры одиночных макромолекул. Однако в настоящий момент данная тема остаётся слабоизученной.

В настоящей работе методом диссипативной динамики частиц была изучена самоорганизация амфифильных молекулярных щеток с чередующимися гидрофильными и гидрофобными боковыми цепями на межфазной границе. Было показано, что при адсорбции морфология частиц может изменяться и переходить из сферической в несферическую. Кроме того, было показано, что сжатие полученного монослоя приводит к изменению морфологии, что позволяет таким образом контролировать структуру ансамбля макромолекул. Полученные результаты могут быть актуальными для получения ультратонких полимерных покрытий со сложной наноструктурой.

Работы выполнены под научным руководством науч.сотр. кафедры физики полимеров и кристаллов Гумерова Р.А. и при поддержке гранта РФФИ № 20-53-12023. Моделирование проводилось на суперкомпьютере Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского Государственного Университета.

Литература

1. Guojun Xie, Michael R. Martinez, Mateusz Olszewski, Sergei S. Sheiko, and Krzysztof Matyjaszewski. Molecular Bottlebrushes as Novel Materials // *Biomacromolecules* 2019, №20(1). p. 27–54.





**Определение оптимального режима диспергирования наночастиц при синтезе
эпоксидных нанокompозитов**

Букичев Ю.С.^{1,2}, Шеринёв В.А.²

аспирант

¹Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Институт № 9 «Институт общинженерной подготовки», Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область,
Россия

E-mail: uresbuki4eff@yandex.ru

Полимерные композиционные материалы представляют собой полимерную матрицу со включёнными частицами наполнителя разной химической природы и размеров. Известны два основных метода получения полимерных нанокompозитов. Метод *in situ* заключается в одновременно протекающих процессах синтеза наночастиц и формирования полимерной матрицы. Метод имеет несомненное технологическое преимущество, однако побочные продукты синтеза наночастиц остаются в композите и могут влиять на конечные свойства нанокompозита. Кроме того, не все наполнители могут быть введены таким образом. Метод *ex situ* состоит в смешении готовых наночастиц с полимером или смесью олигомеров с последующей полимеризацией. Наночастицы обладают высокой поверхностной энергией и склонны к агрегации, что снижает их вклад в усиление свойств нанокompозитов. Поэтому для смешения используется дополнительное оборудование - высокоскоростные мельницы, ультразвуковые ванны и т.п.

В настоящей работе методом *ex situ* синтезированы в виде плёнок толщиной 80-100 мкм эпоксидные нанокompозиты (ЭНК) на основе эпоксидной смолы ЭД-20, триэтиламина (ТЭА) и наночастиц TiO_2 (н- TiO_2), полученных плазмохимическим методом, с характеристиками анатаз – 75%, рутил – 25%, $S_{\text{уд.}} = 33.0 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{сред.}} = 46 \text{ нм}$. Известно, что н- TiO_2 являются активными фотокатализаторами. О фотокаталитической активности н- TiO_2 можно судить по степени разложения метилоранжа, определяемого спектрофотометрически в области 465 нм, после облучения УФ – светом образцов ЭНК. Естественно, что чем выше степень диспергирования, тем выше фотокаталитическая активность н- TiO_2 .

Для выбора оптимального режима диспергирования использовали УЗ ванну Sonorex Digital 10P. Выполнены две группы опытов: I - диспергировали ЭД-20 + 0.5% н- TiO_2 , затем добавляли ТЭА и смесь отверждали; II - диспергировали всю смесь ЭД-20 + 0.5% н- TiO_2 + 5% ТЭА и затем отверждали. Ступенчатый температурный режим отверждения выбран на основании калориметрических измерений и обеспечивает полноту отверждения: (70 °С – 5 час.) + (130 °С – 3 час.) Время диспергирования смесей 20, 40 и 60 мин. Полученные плёнки ЭНК облучали ртутной лампой ДРТ-400 в течение 3 час. в водном растворе метилоранжа и измеряли оптическую плотность и площадь пика в области 465 нм. О степени диспергирования судили по изменению площади пика в области 465 нм. Показано, что независимо от способа смешивания компонентов отверждения - I или II - оптимальное время диспергирования составляет 20 мин.

Работа выполнена в рамках Гос. задания (регистрационный номер темы АААА-А19-119032690060-9).

Автор выражает особую благодарность сотрудникам ИПХФ РАН к.х.н. Богдановой Людмиле Михайловне и д.х.н. Джардималиевой Гульжиан Исаковне за их помощь в создании этой работы.



**Синтез фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений****Буравов Б.А., Аль-Хамзави А., Бочкарёв Е.С., Тужиков О.О.***Сотрудник - преподаватель**Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия**E-mail: byravov@ya.ru*

С развитием научно-технического прогресса возрастают требования к новым материалам, в том числе полимерным, которые не всегда обеспечивают должный уровень свойств. При этом с появлением новых подходов к проектированию деталей из полимерных композиционных материалов, расширяются возможности по замене традиционных металлических изделий композиционными [1]. Например, внутренняя обшивка салона самолета представляет собой многослойную конструкцию, состоящую из полимерного наполнителя, обшитого с двух сторон препрегом. Препреги представляют собой волокнистые материалы, пропитанные эпоксидной смолой [2]. Однако, возникает проблема пожарной безопасности таких материалов при их эксплуатации в виду горючести полимерной составляющей.

Существует несколько основных направления снижения горючести: применение наполнителей, затрудняющих возгорание материала и синтезирование новых полимеров с заданными свойствами. Снижение пожарной опасности материала за счет введения наполнителей, может негативно сказаться на его эксплуатационных свойствах. Поэтому актуальной задачей является получение новых полимеров, которые совмещали бы сразу несколько свойств, а именно пониженная горючесть и высокие физико-механические характеристики. Перспективным направлением в разработке подобных материалов является использование фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений, содержащих в структуре спейсер (вставку) разного строения и молекулярной массы.

Цель работы: синтез фосфорсодержащих олигомеров на основе эпоксидных смол. Исследовались свойства, как исходных олигомеров, так и отвержденных полимерных материалов на основе полученных объектов исследования. Структуры полученных соединений были описаны ИК- и ЯМР-спектроскопией, а наличие двойных концевых связей (C=C) было подтверждено анализом бромного числа. На основе синтезированных олигомеров были получены полимерные материалы в присутствии фотоинициатора под действием УФ-излучения. Изучены особенности фотоотверждения трехфункциональных и тетрафункциональных фосфорсодержащих олигомеров с различными спейсерами в структуре [3]. Полученные образцы были подвергнуты испытаниям на статический изгиб, ударную вязкость по Изоду, температуру размягчения по Вика, горючесть, по результатам можно сделать вывод об улучшении эксплуатационных показателей и пожарной безопасности. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что введение спейсеров приводит к уменьшению общего теплового эффекта процесса фотоотверждения по сравнению с беспейсерным образцом. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что полученные соединения пригодны для дальнейшего использования, как в качестве индивидуальных олигомеров, так и в качестве антипирирующих добавок к различным полимерным системам.

Литература

1. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники // Труды ВИАМ. 2020. №6-7 (89).
2. Neumeyer T., Bauernfeind A., Eigner V., Mueller C., Pramberger K., Altstaedt V. Novel epoxy prepreg resins for aircraft interiors based on combinations of halogen-free flame retardants // CEAS Aeronautical Journal. 2018. Vol. 9, Iss. 1, P. 235-248.
3. Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Аль-Хамзави А., Сидоренко Н.В., Тужиков О.О., Тужиков О.И. Исследование влияния спейсера на особенности фотоотверждения фосфорсодержащих метакрилатов различной функциональности // Известия ВолГТУ. 2020. № 12 (247). С. 136-143.





Монослой микрогелей на основе диблок-сополимеров, сформированные на межфазной границе типа «жидкость-жидкость»

Бушув Н.В.,¹ Гумеров Р.А.,¹

Студент, 2 курс магистратуры

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия

E-mail: bushuev@polly.phys.msu.ru

Микрогели – макромолекулярные сетки размером от десятков нанометров до нескольких микрон. Благодаря своей пористой структуре, микрогели способны поглощать низкомолекулярные вещества и набухать в растворителях. Помимо этого, обладая высокой поверхностной активностью, они являются перспективными кандидатами для стабилизации мелкодисперсных эмульсий. Но, в отличие от твёрдых частиц, микрогели проницаемы, и это свойство, в частности, может быть применено для межфазного катализа. На сегодняшний день достаточно хорошо изученными являются монослой так называемых «регулярных» микрогелей, то есть частиц, содержащих в составе мономеры одного сорта. В то же время остается неясным, какова структура монослоя микрогелей сложной архитектуры, адсорбированных на жидкой межфазной границе. В частности, неясно поведение сеток, в составе которых присутствуют как гидрофобные, так и гидрофильные группы.

В данной работе методом диссипативной динамики частиц были изучены межфазные монослой полимерных микрогелей[1], субцепи которых представляют собой диблок-сополимеры. Были рассмотрены частицы разной массы и с разной длиной субцепи. Было показано, что внутри одиночных частиц на межфазной границе происходит нанодоменное упорядочение. В случае симметричной композиции субцепи полученные внутри микрогелей ламелли будут всегда ориентированы перпендикулярно границе, а по мере сжатия монослоя их ориентация в плоскости границы будет из произвольной для каждого микрогеля становиться одинаковой для всех. Сами нанодомены при этом упорядочиваются вдоль направления сжатия монослоя, и также происходит пропация образуемых наноструктур из одного микрогеля в другой, таким образом в рассматриваемой системе формируется дальний порядок. Полученные результаты могут быть полезны для создания тонких наноструктурированных пленок, получаемых при осаждении монослоя на твердую подложку.

Литература

1. Steffen Bochenek et al. Effect of the 3D Swelling of Microgels on Their 2D Phase Behavior at the Liquid–Liquid Interface // *Langmuir* – 2019, Vol. 35, № 51. – P. 16780-16792

Благодарность

Работа выполнена под научным руководством профессора Потёмкина И. И. и при поддержке гранта РФФИ №19-43-06306 и РФФИ № 19-03-00472.



Синтез и свойства полимерных комплексов антибиотика рифабутина на основе сополимеров акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой

Вагин А.А.,¹ Борисенко М.С.²

Студент, 4 курс бакалавриата

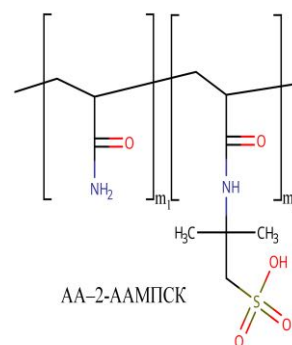
¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической технологии полимеров, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: artem.vagin.99@mail.ru

Согласно данным ВОЗ, ежегодно в мире туберкулезом заболевают до 10 миллионов человек, и около 1.4 миллионов человек умирают от этой болезни [1]. В настоящее время, терапия туберкулеза осложняется приобретением лекарственной устойчивости бактериальных возбудителей – штаммов *M. tuberculosis* – к применяемым в современной клинической практике антибиотикам. Первостепенной задачей представляется либо разработка новых лекарств, либо модификация уже имеющихся, снижающая резистентность *M. tuberculosis* к используемым препаратам. Одним из наиболее перспективных для модификации антибиотиков является рифабутин, применяющийся в качестве резервного противотуберкулезного препарата. Его существенным недостатком можно считать практически полную нерастворимость в воде, затрудняющую введение препарата в живой организм. Соответственно, требуется разработка водорастворимых форм рифабутина, что может быть достигнуто путем образования комплексов одного с водорастворимыми полимерами-носителями анионной природы.

В качестве полимера-носителя предложено использовать сополимер акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АА–2-ААМПСК), поскольку сополимеры АА показали высокую эффективность как носители биологически активных веществ различной природы [2]. Сополимеры АА–2-ААМПСК синтезировали путем гетерофазной сополимеризации в этиловом и изопропиловом спиртах, взятых в соотношении 1:1, в качестве инициатора использовался азоизобутиронитрил (АИБН) в количестве 4.5 мас% при соотношении мономеров АА:2-ААМПСК = 7:3. Полимерные комплексы рифабутина получали в гетерогенных условиях при добавлении к водному раствору сополимера АА–2-ААМПСК нерастворимого в воде рифабутина. Взвесь перемешивали два часа при комнатной температуре и фильтровали через бумажный фильтр.



В результате были получены полимерные комплексы рифабутина с выходом 50.4 – 67.2%, содержащие от 17.7 до 25.4% связанного антибиотика, проявляющие высокий уровень противотуберкулезной активности. Значения минимальной подавляющей концентрации полученных комплексов оказались выше, чем у рифампицина и гидрохлорида рифабутина.

Литература

1. www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/tuberculosis (Всемирная организация здравоохранения)
2. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры-носители биологически активных веществ / СПб.: Профессия. 2014.

**Тройные сополимеры акрилонитрила, акриловой кислоты и алкилакрилатов: контролируемый синтез, реология растворов и термическое поведение*****Ващенко А.Ф.¹, Балашов М.С.², Томс Р.В.², Скворцов И.Ю.³****студент**¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия**²МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
vaanfo@yandex.ru*

В последние годы ведутся активные разработки новых сополимеров акрилонитрила, пригодных для получения прекурсоров углеродных волокон. В качестве сомономеров для них часто применяют виниловые карбоновые кислоты или их амиды, которые облегчают протекание циклизации нитрильных групп в сополимере, а также метилакрилат, выполняющий функцию внутреннего пластификатора. Традиционно подобные сополимеры синтезируют классической радикальной полимеризацией. Однако этот метод приводит к образованию продуктов с широким молекулярно-массовым распределением и композиционной неоднородностью. Решением проблемы может быть радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ), которая дает возможность задавать структуру полимерной цепи, молекулярную массу (ММ) и ММР сополимеров.

Целью данной работы является поиск условий для контролируемого синтеза тройных сополимеров акрилонитрила (АН), акриловой кислоты (АК) и алкилакрилатов и изучение влияния природы алкилакрилата на реологические свойства растворов и термические свойства сополимеров.

В работе варьировали природу алкильного заместителя в акрилате; поэтому были выбраны метил-, бутил-, 2-этилгексил- и лаурилкарилат. Сополимеризацию проводили при 80°C в растворе ДМСО с массовым содержанием сомономеров 40% при фиксированном начальном составе мономерной смеси АН : АК : алкилакрилат = 93 : 7 : 3.5 в присутствии в качестве инициатора ДАК и дибензилтретиокарбоната в качестве ОПЦ-агента.

Для всех систем было доказано, что сополимеризация протекает по ОПЦ-механизму, изучено конверсионное изменение состава сополимера. Более подробно были изучены свойства сополимеров, образующихся на предельных конверсиях: определены характеристические вязкости, получены кривые течения 30 % растворов при разных температурах, оценена энергия активации течения. Обсуждается влияние природы алкильного заместителя на термическое поведение сополимеров в инертной и воздушной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-170.04).





Морфология и реологические свойства смесевых растворов целлюлозы с сополимером ПАН в N-метилморфолин-N-оксиде.

Виноградов М.И.

ИНХС РАН, 119991, Москва, Россия

E-mail: vin1989@ips.ac.ru

Получение композиционных волокон (прекурсоров углеродных волокон) на основе биополимеров является актуальной задачей, решение которой в первую очередь связывают с сокращением использования синтетических полимеров. Оригинальным решением проблемы может стать получение композиционных волокон, где совмещаются биополимер и синтетический полимер, в нашем случае, целлюлоза и полиакрилонитрил (ПАН). Ранее было показано, что оба полимера хорошо растворяются в прямом растворителе - N-метилморфолин-N-оксиде, что делает возможным получение смесевых растворов и формование из них гибридных волокон и пленок.

Задачей настоящего исследования стало получение 18%-ных смесевых растворов целлюлозы и тройного сополимера ПАН, содержащего акрилонитрил, метилакрилат и метилсульфонат, в N-метилморфолин-N-оксиде и исследование морфологии и реологических свойств растворов во всем концентрационном интервале компонентов системы. Показано, что полученные растворы представляют собой эмульсии. Морфология эмульсий является мобильной и зависит от состояния системы: в покое или при деформировании. Так, в покое реализуется практически сферическая форма капль дисперсной фазы (в зависимости от состава эта может быть раствор ПАН или раствор целлюлозы), а пропускание растворов через капилляр вискозиметра приводит к формированию вытянутых капль вплоть до их фибриллизации. Этот эффект еще более выражен при приготовлении раствора в миниэкструдере с коническими шнеками. Показано, что инверсия фаз в данных эмульсиях происходит при соотношении целлюлоза: ПАН, равном 1:1.

Исследованы реологические свойства смесевых растворов во всем интервале концентраций в непрерывном и динамическом режимах сдвига при температурах 110-130 °С. Показано, что характер реологического поведения смесевых систем является прямым следствием структурно-морфологических превращений в смесевых системах. Комплекс проведенных исследований позволяет заключить, что особенности морфологии и реологии смесевых систем на основе целлюлозы и сополимера ПАН определяются предысторией приготовления смесевых систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №17-79-30108).



**Костнозамещающие материалы на основе полисахаридов**

Власкина Е.Р., Кушнерев К.С., Чумакова А.С., Филимонова Е.А., Межуев Я.О., Лусс А.Л., Дятлов В.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: vlaskinaliza1502@gmail.com

Восстановление костных дефектов при различных заболеваниях, связанных в том числе с травмами и старческим остеопорозом, остается сложной задачей. Риск возникновения инфекции в месте протезирования привел к ограничениям на использование костнозамещающих материалов животного происхождения и возросшему интересу к разработке полностью синтетических полимерных композитов.

Настоящая работа посвящена созданию полностью синтетических биоразлагаемых композитов для восстановительной хирургии. Основу для материалов получали периодатным окислением карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и декстрана. Открытые пористые образцы на основе диальдегидполисахаридов получали следующим образом: готовили конъюгат коллагена с диальдегидполисахаридами, затем его смешивали с водой и различными добавками и вспенивали из замороженного блока. Композитная таблетка преимущественно имеет поры диаметром 0,8-1 мкм, что наиболее подходит для успешной регенерации костной ткани. Скорость биодеградации *in vitro* определялась скоростью высвобождения L-гидроксипролина, поскольку коллаген содержит большое количество этой аминокислоты. Использование диальдегиддекстрана в качестве ингибитора биодеградации позволяет в три раза снизить скорость ферментативного гидролиза. Высокоокисленная диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза снижает скорость в 10 раз. Продукты взаимодействия диальдегидполисахаридов с коллагеном в экспериментах *in vivo* на мышцах Wistar деградируют при подкожной имплантации намного медленнее, чем исходный коллаген, что, вероятно, связано с изменением субстратной специфичности продукта.

Таким образом, на основе диальдегидполисахаридов были разработаны полностью синтетические биоразлагаемые замещающие кость материалы, способные высвобождать физиологически активные вещества в разное время.

Работа поддержана Минобрнауки РФ в рамках государственного задания по проекту ФССМ-2020-0004.





Полимеризация стирола и винилацетата в присутствии 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионата.

Власов А.М.,¹ Григорьева А.О.,¹ Зайцев С.Д.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: eviliys5702@gmail.com

Метод радикальной полимеризаций имеет много достоинств по сравнению с методами ионной полимеризации. Среди них высокая скорость реакции, простота осуществления, широкий спектр мономеров, способных к полимеризации путем радикального инициирования. Существенным минусом данного метода является широкое молекулярно-массовое распределение образцов, значение полидисперсности достигает значений 5, что означает невозможность строгого контроля молекулярной массы полимера и получения полимеров с определенной молекулярной массой. Методы псевдоживой радикальной полимеризации, в частности, псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи, показали хорошие результаты в решении этих проблем [1].

Агенты, применяемые при полимеризации с обратимой передачей цепи, однако, не являются универсальными. В общем случае, для активных и неактивных мономеров требуются агенты различного строения, что ограничивает возможности метода. рН-чувствительные агенты, являющиеся предметом наших исследований, в зависимости от условий проведения синтеза могут быть использованы для полимеризации мономеров различной активности, и, что более важно, использованы для сополимеризации активных и неактивных мономеров [2].

Целью исследований является синтез рН-чувствительного агента 1-циано-1-метилэтил(фенил)(пиридин-4-ил)-карбамодитионата, изучение его влияния на полимеризацию стирола и винилацетата, а также синтез блок-сополимера стирола и винилацетата. Было показано, что используемый агент существенно снижает значение полидисперсности и замедляет скорость полимеризации обоих мономеров. Контролируемый характер полимеризации подтверждается линейной зависимостью $\ln(1/(1-q))$ от t , где q – конверсия, t – время, а также линейным увеличением молекулярной массы с ростом конверсии. Показано влияние наличия в реакционной смеси кислоты, обеспечивающей протонирование используемого агента, на молекулярно-массовые характеристики образцов методом гель-проникающей хроматографии.

Литература

1. Chernikova, E. V., Sivtsov, E. V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice // Polymer Science, Series B. 2017, 59, 117–146.
2. Handbook of RAFT Polymerization / Edited by Christopher Barner-Kowollik. WILEY-VCH. 2008.



**Влияние концентрации уксусной кислоты на изготовление ПВС нановолокон****Ву Тхи Хонг Ньунг¹, Морозкина С.Н.¹, Успенская М.В.¹**

Аспирантка, 2 курс

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»,

Факультет Прикладной Оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vuhongnhungs@gmail.com**Аннотация**

В работе изучено влияние концентрации водного раствора уксусной кислоты на реологические характеристики образуемых ПВС растворов и их способность к формированию нановолокон.

Введение

Получение полимерных нановолокон - это область исследований, вызывающая в настоящий момент наибольший интерес у ученых-технологов, благодаря широкому применению нановолокнистых материалов во многих областях, включая медицину, фармацевтику, экологию и т.д. Для использования материалов в системах доставки лекарственных препаратов, необходимо, чтобы используемые полимеры обладали биосовместимостью, нетоксичностью, биоразлагаемостью и были одобрены для использования в медицине [1].

Один из широко используемых в медицине синтетических полимеров, являющийся безопасным и нетоксичным [2] – поливиниловый спирт (ПВС). В целом, благодаря своей совместимости с лекарственными препаратами, хорошим пленкообразованием и набуханием, системы для адресной доставки лекарств на основе ПВС, используют для получения наночастиц, микросфер и т.п., перорально, трансдермально и внутримышечно [1,3,4].

Получение ПВС волокон обычно осуществляется из водных растворов, однако, сопровождается большим разбросом диаметров формирующихся волокон (от 100 до 1000 нм), а также наличием значительных дефектов [5]. Для улучшения качества изготавливаемого волокна, а также уменьшения диапазона образовавшихся волокон используют различные соли, такие как хлорид натрия [6,7], хлорид кальция, йодид натрия, бромид калия [7], хлорид тетрабутиламмония [8] или борную кислоту [9], а также органические растворители, например, диметилформамид или бинарные системы [10].

Использование в качестве растворителя – водного раствора уксусной кислоты с концентрацией в диапазоне 30% дает возможность получить ПВС нановолокна с незначительными дефектами с распределением волокон в пределах от 279 до 631 нм.

Литература

1. Teodorescu, M.; Bercea, M.; Morariu, S. *Biotechnol. Adv.* **2019**, *37*, 109–131
2. Marin, E.; Rojas, J.; Ciro, Y. *African J. Pharm. Pharmacol.* **2014**, *8*, 674–684
3. Muppalaneni, S.; Omidian, H. *J. Dev. Drugs* **2013**, *02*, 1–5
4. Gajra, B.; Pandya, S.S.; Vidyasagar, G.; Rabari, H.; Dedania, R.R.; Rao, S. *Int. J. Pharm. Res.* **2012**, *4*, 20–26.
5. Qiang, L.; Jia, Z.; Yang, Y.; Wang, L.; Guan, Z.; 2007; Vol. 28; ISBN 1-4244-0751-6.
6. Shi, Y.; Zhao, Y.; Li, X.; Yan, D.; Cao, D.; Fu, Z., *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 45981
7. Rwei, S.; Huang, C.-W.; Hung, C.-C., *Fibers Polym.* **2012**, *13*, 44, doi:10.1007/s12221-012-0044-9.
8. Itoh, H.; Li, Y.; Chan, K.H.K.; Kotaki, M., *Polym. Bull.* **2016**, *73*, 2761–2777
9. Medina, E.F.; Arjona, S.D.; Corrales, F.Z.; Borrás, V.A., *Dyna* 2013, *80*, 109–114.
10. Alwan, T.J.; Toma, Z.A.; Kudhier, M.A.; Ziadan, K.M. *Madridridge J Nanotechnol Nanosci* **2016**, *1*, 1–3



**Гидродинамические свойства хитозанов в водных средах****Гаврилова О. Н.**

Студент, 2 курса магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: olnikgavrilova@yandex.ru

Изучение гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров позволяет получить информацию о размерах и форме молекулярных клубков в растворе. Этот вопрос чрезвычайно важен для водорастворимых полимеров, таких как хитозан. Указанный олигосахарид является биосовместимым, гипоаллергенным и применяется в медицинских целях. Его фармакологические свойства будут существенно зависеть от молекулярной массы и глобулы в растворе.

Вискозиметрия является одним из наиболее доступных и информативных методов исследования растворов полимеров. Этот метод основан на известном уравнении Марка-Хувинка: $[\eta] = k \cdot MM^a$, где k и a — константы для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, MM — молекулярная масса полимера. В литературе приводится несколько значений константы k , которая варьируется в диапазоне 0,00304 - 599 и для коэффициента a диапазон несколько меньше от 0,58 до 1,26. Константа k и a существенно зависят от состава среды, температуры, степени деацетилирования хитозана и формы полимерной глобулы.

Основной задачей является влияние констант k и a на вычисление MM хитозана. Вискозиметрические исследования проводили согласно стандартной методике на вискозиметре Уббелодде при 25 °С. В качестве растворителя использовали 0,33М $CH_3COOH/0.3M NaCl$.

Сравнение расчетной молекулярной массы с паспортными данными

Молекулярная масса хитозана по паспорту, кДа	Степень деацетилирования (CD), %	Расчетная молекулярная масса хитозана, кДа			
		$k = 3.41 \cdot 10^{-5}; a = 1.02$ 0,33М $CH_3COOH/$ 0.3М $NaCl$, CD=78-80, pH = 4.7		$k = 1.81 \cdot 10^{-5}; a = 0.93$ 0,1М $CH_3COOH/$ 0.2М $NaCl$, CD=80, pH = 2.8	
			δ		δ
11.7	98	2.1	5.6	8.7	1.3
18.8	94	3.7	5.1	16.3	1.2
180		54.7	3.3	310.8	1.7
200	82	59.1	3.4	338.4	1.7
200	83	59.5	3.4	340.7	1.7
500	60	123.4	4.1	758	1.5
500	80.5	83	6.0	490.6	1.0
500	90	97.4	5.1	585	1.2

Полученные значения средневязкостной MM неудовлетворительно согласуются с заявленными паспортными характеристиками хитозанов. Для констант $k = 3.41 \cdot 10^{-5}; a = 1.02$ четко прослеживаются две группы отклонений. Наименьшая δ (увеличение в 3 раза) характерна для хитозанов с CD максимально близкой к 80%. Уменьшение или увеличение CD приводит к завышенным \sim в 5 раз средневязкостным MM . Использование констант $k = 1.81 \cdot 10^{-5}; a = 0.93$ позволяет получить более близкие значения к заявленным паспортным данным. Причем в случае отклонения CD от 80 погрешность в определении MM не превышает 1,7 раза. Полученные данные ($a = 0.93$) позволяют предположить, что хитозаны в исследуемом растворе формируют не строго сферические глобулы.

Выражаю признательность научному руководителю к.х.н. Е. С. Юриной.





Особенности создания полимерных лекарственных форм и материалов на основе полиэлектролитов

Галина А.Р.

Аспирант, 4 год обучения

Башкирский государственный университет химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: alfiya.galina.chem@gmail.com

Создание материалов биомедицинского назначения на сегодняшний день невозможно представить себе без использования полимеров. Очень часто используемые высокомолекулярные соединения представляют собой полиэлектролиты, т.е. полимеры, несущие на своей цепи заряд. Сложность использования полиэлектролитов в качестве основы создания полимерных лекарственных форм и материалов обусловлена тем, что из-за наличия кулоновских взаимодействий поведение водных растворов полиэлектролитов существенно отличается от поведения неионогенных полимеров. Например, конформационное и надмолекулярное состояние полиэлектролитов, помимо температуры, химической природы полимера и растворителя, в значительной мере определяется химической природой и концентрацией низкомолекулярных солей. Поскольку лекарственные вещества достаточно часто представляют собой низкомолекулярные электролиты, их добавление в раствор ионогенного полимера может привести к значительному изменению свойств формируемого из раствора материала.

Проведенные исследования показали, что природа лекарственного вещества принципиальным образом сказывается на конформационном и надмолекулярном состоянии полимера. Так, при увеличении содержания лекарственного вещества, представляющего собой электролит (антибиотика цефазолина (ЦФЗ) в виде натриевой соли и обезболивающего препарата лидокаина (ЛД) в виде гидрохлорида), в растворе полиэлектролита (поликатиона хитозана (ХТЗ) и полианиона натриевой соли сукцинила хитозана (СХТЗ)) наблюдалось резкое уменьшение размеров макромолекулярного клубка и увеличение степени агрегации полимеров в растворе. При введении же лекарственного вещества неэлектролита (антимикробного препарата диоксида (ДО) в раствор ХТЗ и СХТЗ ни размер клубка, ни степень агрегации практически не изменялись. Подобного рода закономерности имели место и в том случае, когда ЦФЗ, ЛД и ДО вводились в раствор неионогенного поливинилового спирта (ПВС): повышение содержания этих препаратов слабо сказывалось на конформационно-надмолекулярном состоянии полимера.

Различие во влиянии лекарственных веществ электролитной и неэлектролитной природы на конформационно-надмолекулярное состояние ионогенных (ХТЗ и СХТЗ) и неионогенных (ПВС) полимеров в растворе приводит к различиям в транспортных свойствах пленочных материалов, формируемых из растворов. Так, в случае пленочных материалов на основе ПВС, для всех трех используемых в работе лекарственных веществ характер их влияния на коэффициент диффузии одинаков: по мере увеличения количества лекарственного вещества в пленке коэффициенты диффузии сорбции паров воды пленками полимера и выхода лекарственного вещества из пленки незначительно уменьшается. При использовании полиэлектролитов СХТЗ и ХТЗ подобное незначительное влияние введенного лекарственного вещества на значения коэффициентов диффузии имеет место только в случае использования ДО. Введение же в пленку ХТЗ или СХТЗ электролитов ЦФЗ и ЛД приводит к достаточно резкому уменьшению коэффициентов диффузии сорбции паров воды пленками полимера и выхода лекарственных препаратов из пленки.

Таким образом, именно в тех случаях, когда введение лекарственного вещества сопровождается значительными изменениями в конформационно-надмолекулярной структуре полимера в растворе, имеют место и значительные изменения в значениях коэффициентов диффузии. Эти особенности должны быть учтены при создании полимерных лекарственных форм и материалов на основе полиэлектролитов.





Новые композиционные материалы на основе полилактида и терморасширенного графита

Гасымов М.М.¹, Роговина С.З.¹, Ломакин С.М.^{1, 2}, Кузнецова О.П.¹

Аспирант первого года обучения

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: miraga.gasymov7@mail.ru

Создание новых наполненных полимерных композиционных материалов на основе полимеров различных классов и углеродных наполнителей, обладающих улучшенными физико-механическими, электропроводящими, термическими и другими свойствами, является одним из активно развивающихся направлений современного материаловедения.

Целью данной работы являлось получение композиций на основе синтезируемого из природного сырья (молочной кислоты) полилактида (ПЛА), представляющего, благодаря своим свойствам, альтернативу синтетическим полимерам, и терморасширенных нанопластин графита (НПГ) и исследование комплекса их теплофизических и механических свойств.

Композиции ПЛА, содержащие 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 мас. % НПГ, были получены смешением компонентов в ультразвуковой бане в хлористом метиле при 22°C в течение 48 час с последующей отгонкой растворителя и прессованием полученных образцов.

Тепловые эффекты стеклования, кристаллизации и плавления исходного ПЛА и в композициях ПЛА-НПГ различного состава определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре Netzch, Germany.

Показано, что в композициях ПЛА-НПГ $T_{ст}$, $T_{пл}$ и $T_{кр}$ при первичном и вторичном нагревании незначительно изменяются при увеличении содержания наполнителя. Уширение пиков плавления и холодной кристаллизации ПЛА и снижение значения $T_{пл}$ при вторичном нагревании свидетельствует об образовании более несовершенных кристаллов.

При изучении концентрационной зависимости степени кристалличности ПЛА в композициях от содержания НПГ установлено, что при первичном нагревании данная зависимость носит экстремальный характер, с максимумом при содержании НПГ 1 мас. %. При вторичном нагревании происходит незначительное возрастание кристалличности ПЛА при увеличении содержания НПГ, что может быть связано с аномальным увеличением вязкости расплава композиций с ростом концентрации НПГ, в результате чего снижается сегментальная подвижность цепей ПЛА и затрудняется процесс кристаллизации.

При изучении термической стабильности композиций ПЛА-НПГ методом термогравиметрического анализа (ТГА) обнаружено, что начальная температура потери массы композициями зависит от содержания НПГ в смеси и возрастает с их увеличением.

Механические испытания, проведенные на разрывной машине Инстрон-3365 (High Wycombe, UK), показали, что добавление наночастиц графита к ПЛА приводит к возрастанию модуля упругости и уменьшению предельной прочности и удлинения при разрыве пропорционально увеличению содержания НПГ.

Таким образом, добавление НПГ к ПЛА способствует повышению термостабильности и улучшению механических характеристик композиций по сравнению с исходным ПЛА, что показывает перспективность дальнейших работ в этом направлении.



**Влияние бентонитов комплексных активаторов вулканизации на свойства****резин****Голякевич А.А., Чвинова А.А., Кооль Е.А.***Аспирант, магистрант, студент**Воронежский государственный университет инженерных технологий**факультет экологии и химической технологии Воронеж, Россия**E-mail: sasha4292@yandex.ru*

В процессе вулканизации каучуков формируется трехмерная пространственная сетка, которая определяет комплекс упруго-прочностных свойств получаемых резин. Поэтому вулканизация, как заключительный процесс получения резиновых изделий с заданными свойствами, имеет как теоретическое, так и практическое значение [1]. В настоящее время применяются вулканизирующие системы, включающие соединения различных классов, которые различаются по механизму действия. При создании эластомерных материалов необходимо учитывать взаимодействие между компонентами вулканизирующей группы как на стадии приготовления композиций, так и на стадии вулканизации [2].

Проведены исследования вулканизационных свойств резиновых смесей и физико-механических показателей наполненных резин на основе синтетического полиизопрена в присутствии структурирующих систем, включающих вулканизирующий агент - серу, ускоритель вулканизации – сульфенамид Ц, комплексный активатор вулканизации на основе оксида цинка. Данный активатор в своем составе содержит также производные жирных кислот и тонкодисперсный бентонитовый порошок. Для синтеза комплексного активатора вулканизации использовали 4 образца бентонитовых порошков различных месторождений и производителей (шифры образцов Б-1, Б-2, Б-3, Б-4).

Целью исследования явилось установление влияния степени дисперсности бентонита, входящего в состав комплексного активатора на вулканизационную активность структурирующей системы.

На первом этапе методом ситового анализа определен гранулометрический состав бентонитовых порошков 4-х марок. Установлено, что для бентонитов шифров Б-1 и Б-2 50-70 % мас. составляет фракция с размером частиц 0,05 мм; 20-32 % мас. – фракция 0,1 мм. Образец бентонита шифра Б-3 имеет частицы размером 0,05 мм – 5 % мас., 0,1 мм - 32 % мас., 0,2 мм – 43 % мас. Для образца бентонита шифра Б-4 получено: фракция 0,05 мм – 30 % мас., фракция 0,1 мм – 38 % мас., фракция 0,2 мм - 28 % мас.

При исследовании свойств резиновых смесей, изготовленных на основе комплексных активаторов вулканизации с разными марками бентонита установлено, что меньшее время достижения оптимума вулканизации характерно для образцов, содержащих бентониты шифров Б-1 и Б-2. По физико-механическим показателям резин, изготовленных с использованием разных активаторов вулканизации (различные марки бентонитов) значительных отличий по модулям и условной прочности при растяжении не отмечено. В то же время, относительное удлинение при разрыве резин увеличивается при использовании активаторов вулканизации, содержащих бентонитовые порошки с большим содержанием мелких фракций.

Литература

1. Карманова О. В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // Каучук и резина. 2009. № 5. С. 18-21.
2. Шершнева, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31–36.





Математическое моделирование трехмерной радикальной полимеризации с учетом реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации)

Григорьян К.А.

Студент, 5 курс специалитета

Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева,

Институт физики и химии, Саранск, Россия

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: rina-penza@mail.ru

Многие исследования показывают, что в последнее время инновации в методах контролируемой полимеризации открыли новые возможности для реализации синтеза полимерных наногелей методами трехмерной радикальной полимеризации [1].

Математическое моделирование кинетики сложных химических реакций, в данном случае трехмерной радикальной полимеризации, осуществляется с помощью численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающей мгновенные скорости изменения всех компонентов, участвующих и образующихся в процессе. Результатом являются числовые значения концентраций каждого из компонентов в z моментов времени, заключенных в интервале времен $[0; t_z]$.

В результате численного расчета в соответствии с разработанной математической моделью были определены величины критической конверсии гелеобразования при разных концентрациях инициатора и разном разбавлении мономеров инертным растворителем без учета и с учетом внутримолекулярной сшивки (циклизации) [2].

Учет реакции циклизации приводит к росту величины критической конверсии гелеобразования. Однако, при критических конверсиях гелеобразования до 5-8% влияние реакции циклизации очень незначительное даже при сильном разбавлении системы инертным растворителем и большом вкладе неэффективного расходования «подвешенных» двойных связей. Этот результат подтверждает известную микрогетерогенную модель трехмерной радикальной полимеризации, в соответствии с которой уже на ранних стадиях (низких конверсиях мономера) происходит образование густосшитых зерен с высокой степенью циклизации, соединенных между собой проходными цепями, формирующими единую непрерывную полимерную сетку. При таких условиях даже значительное доминирование реакции внутримолекулярной сшивки не позволяет избежать макрогелеобразования.

Иная картина наблюдается, когда критическая конверсия гелеобразования, рассчитанная без учета реакции циклизации, превышает 10%. В этом случае уже 4-кратное разбавление системы инертным растворителем приводит к существенному сдвигу момента гелеобразования в сторону больших конверсий, и в зависимости от длины первичной полимерной цепи, задаваемой начальной концентрацией инициатора, при некоторых разбавлениях макрогелеобразование может уже не наблюдаться. Именно такие условия необходимы для получения полимерных наногелей методом трехмерной радикальной полимеризации. При этом, чем меньше длина первичной полимерной цепи (больше начальная концентрация инициатора), тем меньше разбавления необходимы для подавления макрогелеобразования.

Таким образом, с помощью математического моделирования установлена степень влияния длины первичной полимерной цепи на возможность синтеза полимерных наногелей при разбавлении полимеризующейся системы инертным растворителем.

Литература

1. Guangyao L. Frontiers in the design and synthesis of advanced nanogels for nanomedicine // Polymer Chemistry. 2014, № 5. p. 1559-1565.
2. Курочкин С.А. Расчет молекулярно-массового распределения сверхразветвленных макромолекул, синтезируемых методом живой трехмерной радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. 2010, т. 52, №. 2. с. 360-368.





Особенности течения вязкоупругих жидкостей в длинных и коротких капиллярах

Гуменный Игорь Владимирович

Аспирант, младший научный сотрудник

Институт нефтехимического синтеза им А. В. Топчиева Российской Академии Наук,
Лаборатория №11 “Реология полимеров”, Москва, Россия

E-mail: gumennyu@ips.ac.ru

Капиллярная вискозиметрия - один из самых широко используемых методов для тестирования полимерных жидкостей. Однако интерпретация экспериментальных данных является трудной задачей, требующей учета различных поправок. Одной из наиболее используемых поправок является введение “концевой поправки”. Считается, что она суммирует все возможные эффекты, влияющие на коррекцию конечного результата. При этом адекватного и универсального метода предварительной оценки данного параметра для вязкоупругих полимерных жидкостей не существует, хотя принято считать, что доминирующая составляющая дополнительных потерь напрямую связана с особенностями течения вблизи капилляра и перестройкой профиля скорости внутри капилляра.

Вязкоупругое поведение во многих случаях создает дополнительные потери и отвечает за потери давления в потоке через короткие капилляры. При этом дополнительные потери энергии могут иметь место и в неупругих жидкостях из-за особенностей динамической ситуации, перестройки структуры и т. д.

В настоящей работе был проведен анализ физического смысла в различиях результатов измерения вязкости, полученных с помощью такого двухкапиллярного метода. Так же существует и другой подход в использовании метода двух капилляров для определения “продольной вязкости”. Теория этого метода восходит к публикации Когсвелла.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, полученные при систематическом исследовании особенностей течения двух полиэтиленов с разной молекулярной массой и их смесей. Данные капиллярной вискозиметрии дополнены результатами измерений их вязкоупругих свойств. Полученные экспериментальные результаты показали, что двухкапиллярный метод в принципе не дает оснований для оценки «продольной вязкости при растяжении» для упругих жидкостей. Разница между потерями в потоке через длинные и короткие капилляры рассматривается в терминах «концевой поправки». Было показано, что она определяется числом Вайссенберга, характеризующим вязкоупругие свойства полимерных жидкостей. Поэтому, упругость полимеров является основным физическим фактором, ответственным за дополнительные потери при течении через короткий капилляр.





**Объемные высокопрочные ленты из реакторного порошка
сверхвысокомолекулярного полиэтилена, не обладающего волокнообразующими
свойствами**

Дайюб Т., Максимкин А.В., Калошкин С.Д.

Аспирант 4-го курса

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, РФ
tarekzd@windowslive.com*

Разработка новых высокопрочных материалов на основе полимеров с превосходными механическими и трибологическими свойствами является перспективным направлением современного материаловедения. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) относится к полимерам, в которых ориентация макромолекул кардинальным образом меняет механические и трибологические свойства материала. Однако достижение высоких степеней ориентации макромолекул в СВМПЭ связано с рядом технологических трудностей, в результате имеющейся в полимере высокой плотности макромолекулярных зацеплений и, как следствие, высокого индекса текучести расплава. В процессе ориентирования СВМПЭ зачастую происходят перенапряжения отдельных макромолекул и их разрушение, которые не позволяют достичь предельных степеней ориентирования материала.

В настоящей работе была предпринята попытка модифицирования надмолекулярной структуры крупнотоннажных марок СВМПЭ для придания полимеру волокнообразующих свойств путем модифицирования полимера полиэтиленовым воском. Увеличение длины полиэтиленовой цепи крупнотоннажных марок СВМПЭ приводит к массивному запутыванию цепей с экстремальным нарастанием вязкости, что препятствует обработке расплава СВМПЭ методом литья под давлением или экструзией. Поэтому добавление ПЭ-воска, который имеет более низкую молекулярную массу, к матрице СВМПЭ способствует снижению вязкости и упрощению процессов ориентационной вытяжки, что способствует увеличению механических свойств конечного изделия.

Введение ПЭ-воска в СВМПЭ осуществляли с использованием мельницы планетарного типа АПФ-3. Смешение производили в стальных барабанах объемом 900 мл, с использованием стальных шаров (ШХ15) диаметром от 7 до 9,5 мм. Средняя скорость вращения водила составляла 450 об/мин, а общее время перемешивания составляло 90 мин. Для получения гелей СВМПЭ/ ПЭ-воск на 1 гр. полимера добавляли 2.5 мл растворителя п- ксилола. Экструдирование гелей СВМПЭ с наполнителем производили с использованием плунжерного экструдера UE-MSL при температуре 150 °С. Размер фильеры составлял 10*2 мм, а скорость экструзии была равна 500 мм/мин. Полученные гели сушили при температуре 70 °С в течение 48 часов для удаления растворителя. Далее производили многоступенчатую термоориентационную вытяжку лент СВМПЭ в диапазоне температур 120-140 °С до получения максимальной степени вытяжки (λ).

Прочность на растяжение ориентированных лент СВМПЭ увеличилась на 81% при добавлении 1 масс.% ПЭ-воска, от 720 МПа для чистого СВМПЭ до 1320 МПа. Модуль Юнга увеличился на 71% при добавлении 10 масс.% ПЭ-воска, от 18.2 ГПа для чистого СВМПЭ до 34.2 ГПа. Добавление ПЭ-воска способствует увеличению работы разрушения ориентированных лент СВМПЭ в 10 раз при добавлении 1.0 масс.% ПЭ-воска (10 МПа для чистого СВМПЭ до 107 МПа). Увеличение энергии разрушения является очень важным параметром при создании из ориентированных лент СВМПЭ изделий для бронезащиты.

Высокоориентированные ленты СВМПЭ имеют легкий, низкий коэффициент трения, высокую износостойкость и высокую прочность, что делает их перспективным материалов для создания подшипников скольжения, различных направляющих, футеровки и т.д.





Синтез полимерных наночастиц-носителей лекарственных веществ на основе поверхностно активных производных этил-2-цианоакрилата

Деревнин И.А., Тарасова М.А., Ивановская Е. В., Дятлов В. А., Лусс А. Л.

Деревнин Игорь Алексеевич

Студент (бакалавр)

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет нефтехимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: derevninigor616@yandex.ru

Методы доставки фармацевтических агентов, применяемые в медицине традиционно, теряют эффективность в терапии различных тяжёлых заболеваний ввиду различных недостатков. Вследствие этого ведется активная исследовательская работа, направленная на синтез эффективных носителей фармакологически активных субстанций на основе биоразлагаемых полимеров, способных нацеливаться на определенные типы клеток или тканей живого организма. Одним из таких носителей являются полиалкил-2-цианоакрилатные нанобъекты, обладающие рядом преимуществ: узкое распределение частиц по размерам, биосовместимость, биodeградируемость *in vivo*, нетоксичность и т. д. В настоящей работе рассматривается синтез наноразмерных носителей лекарств на основе производных этилового эфира 2-цианоакриловой кислоты (ЭЦА). Синтез проводили в две стадии. На первой получали мономер-аддукт ЭЦА с различными неионогенными ПАВ, имеющими первичную ОН-группу, в условиях кислого ингибирования; в качестве ингибитора использовали 2-цианоакриловую кислоту. Полимеризация проходила в нейтральной водной среде, причем вода инициирует данный процесс (Рис. 1).

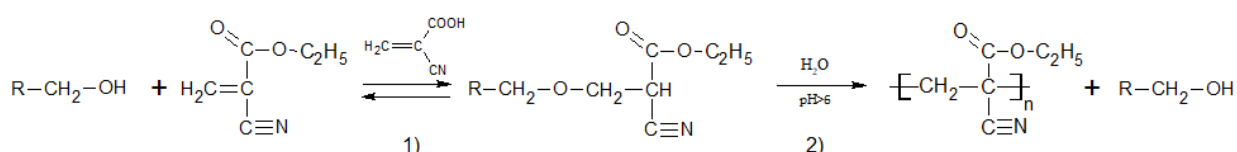


Рисунок 1 – 1) Образование поверхностно-активного мономера-аддукта этил-2-цианоакрилата; 2) Полимеризация аддукта, инициируемая водой

Строение мономеров и образующегося полимера было подтверждено комбинированным методом ИК Фурье-спектроскопии, ¹H ЯМР спектроскопии, а также по результатам МАЛДИ-исследования данных веществ. Методом динамического светорассеивания была установлена связь между средним гидродинамическим диаметром водонаполненных нанобъектов и молекулярной массы мономеров. Также на основе аддукта ЭЦА и стеарата-21 были получены модельные полимерные носители, наполненные противотуберкулезным препаратом рифампицином. Методом УФ-спектрофотометрии было установлено, что в готовых модельных носителях содержалось 90% от исходно загруженного препарата. Средний гидродинамический диаметр таких частиц составил около 400 нм.

Таким образом, были получены и исследованы наноразмерные высокомолекулярные носители лекарств, которые в дальнейшем могут быть использованы для таргетного лечения различных тяжелых заболеваний, например, туберкулеза.

При финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0004





Исследование влияния сшивающих агентов на механические свойства полисахаридных гидрогелей

Дороганов А.П.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: doroganov@polly.phys.msu.ru

Интерес к изучению свойств природных полимеров и гидрогелей на их основе неизменно высок вследствие сочетания таких свойств как биосовместимость, достаточно высокая механическая прочность и способность контролируемым образом реагировать на внешние воздействия. Существует большое количество гидрогелей природных полимеров, и их механические свойства уже широко изучены. Вследствие этого такие материалы находят свое применение во многих областях жизнедеятельности человека: биотехнологиях, биомедицине, сельском хозяйстве, при добыче нефти и газа.

В данной работе исследованы полимерные гели, имеющие как один, так и два различных типа сшивателей. Одна из сшивок является прочной и имеет координационную ковалентную природу. В роли такого сшивателя был использован ион трехвалентного металла. Другой тип сшивок, напротив, способен к обратимому разрыву химической связи и её рекомбинации в новом месте. Такие сшивки называют динамическими. Целью данной работы стало исследование механических свойств таких гелей в процессе коллапса/набухания и объяснение влияния природы сшивателя на их поведение.

Первым результатом проведенных исследований стало определение концентрации гелеобразования раствора полимера КМГПГ, сшитого только ионом металла. Также было определено максимальное количество функциональных групп, участвующих в сшивании линейных полимерных цепей [1]. Из указанных результатов стало понятно, какое оптимальное количество ковалентных сшивок стоит использовать для дальнейших экспериментов. После, были исследованы механические свойства дважды сшитых гидрогелей. Эксперименты показали, что при добавлении динамических сшивок модуль упругости таких гелей в набухом состоянии увеличился в 2,5 раз по сравнению с таким же гелем в сколлапсированном состоянии. Таким образом, удалось добиться упрочнения дважды сшитого гидрогеля за счет его коллапса в плохом растворителе.

Использование нескольких видов сшивающих агентов позволяет исследуемым гелям в набухом состоянии с одной стороны легко деформироваться, а с другой быстро восстанавливаться после снятия напряжения. Такие свойства исключительно необходимы при создании искусственных мышц, биологических сенсоров, а также в качестве замены природных биоматериалов (межсуставная жидкость).

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 18-73-10162.

Литература

1. Шибяев А.В., Дороганов А.П., Ларин Д.Е., Смирнова М.Е., Черкаев Г.В., Кабаева Н.М., Китаева Д.Х., Буяновская А.Г., Филиппова О.Е. «Гидрогели полисахарида карбоксиметилгидроксипропилгуара, сшитого ионами мультивалентного металла» // Высокомолекулярные соединения, М., 2021. Серия А. т. 63.





Изучение микрогелей цилиндрической формы в растворе методом компьютерного моделирования

Жолудев С.И.,¹ Гумеров Р.А.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

физический факультет, Москва, Россия

Email: zholudev@polly.phys.msu.ru

Полимерные микрогели – макромолекулярные объекты, представляющие собой набухшую в растворителе полимерную сетку, полученную соединением линейных цепей поперечными сшивками. Отличительной особенностью микрогелей является их высокая чувствительность к внешним воздействиям, таким как температура и уровень pH, которая проявляется в виде сильного изменения объема (набухания или коллапса). В то время как поведение микрогелей сферической формы хорошо изучено, научный интерес представляют сетки цилиндрической формы, синтез которых стал возможен совсем недавно [1]. Ввиду анизотропии формы, в растворах цилиндрических микрогелей возможно возникновение квазижидкокристаллического упорядочения, параметр порядка которого может изменяться посредством набухания или коллапса частиц. Данная особенность может иметь важное прикладное значение, и таким образом несферические микрогели могут служить основой для создания функциональных систем в медицине и технике, таких как матрицы для направленного роста биологической ткани [2], плёнки с изменяющимся цветом и проницаемостью, и т.д.

В первой части работы были изучены одиночные микрогели цилиндрической формы в растворе методом диссипативной динамики частиц. Исследовалось влияние начальных параметров модели: длины субцепи, соотношения сторон, массы - на коллапс цилиндрического микрогеля в растворе, на его структуру. Было показано, что в растворе в зависимости от параметров может наблюдаться одна из трёх форм цилиндрического микрогеля: цилиндр, капсула, шарообразная. При этом характер коллапса оказался зависимым от всех параметров модели: было установлено, что самоподобный коллапс (сохранение цилиндрической формы для любого параметра взаимодействия полимера с растворителем из рассматриваемого диапазона) соответствует модели с наименьшей длиной субцепи, слабовыраженной анизотропией и большей массой.

Также проведено исследование поведения ансамбля цилиндрических микрогелей при повышении объемной доли полимера в растворе. Найдено предельное значение объемной доли, характеризующее начало жидкокристаллического упорядочения.

Благодарность

Авторы выражают благодарность профессору Потемкину И.И. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 21-73-30013 и РФФИ 19-03-00472. Моделирование проводилось на суперкомпьютере Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского государственного университета.

Литература

1. A. J. D. Krüger, J. Köhler, S. Cichosz, J.C. Rose, D.B. Gehlen, T. Haraszti, M. Möller, L. DeLaporte A Catalyst-Free, Temperature Controlled Gelation System for in-Mold Fabrication of Microgels // Chem. Commun. 2018. Vol. 54, P. 6943–6946.
2. J. C. Rose, M. Cámara-Torres, K. Rahimi, J. Köhler, M. Möller, L. De Laporte Nerve Cells Decide to Orient inside an Injectable Hydrogel with Minimal Structural Guidance // Nano Lett. 2017. Vol.17, P. 3782–3791.





Синтез и исследование свойств новых полимеров на основе аннелированных структур

*Заборин Е.А.,¹ Борщев О.В.,¹ Скоротецкий М.С.,¹ Полинская М.С.,¹
Пономаренко С.А.^{1,2}*

Аспирант, 1 год обучения

¹*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С.Ениколопова РАН,
Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: zaborin@ispm.ru

Полупроводник является незаменимым элементом для всех электронных устройств в современном обществе и применяется в широком спектре областей, таких как дисплеи, солнечные элементы и датчики. Сопряженные полимерные материалы в составе органических полупроводников имеют преимущество над небольшими молекулами за счет их лучшей технологичности, гибкости и стабильности растворов. Полимерные полупроводники обычно демонстрируют минимальные границы зерен и отличное пленкообразующие свойства, которые являются важными требованиями для изготовления приборов с большой площадью печати. Полупроводниковые свойства сопряженных полимеров зависят от различных факторов таких как: молекулярные орбитальные энергетические уровни, меж/внутримолекулярные взаимодействия, морфология тонкой пленки и т. д.

Олигомерные и полимерные вещества, содержащие π -сопряженные фрагменты, включая бензотиенобензотиофен (ВТВТ) и тетратиеноацен (ТТА), являются перспективными материалами для использования в печатной/гибкой электронике для изготовления электролюминесцентных устройств, тонкопленочных солнечных батарей и транзисторов.

Поскольку синтез ТТА малоизучен, все методики синтеза содержат различные недостатки: дороговизна прекурсоров, многостадийность синтеза, сложность очистки, низкие выходы; в нашей лаборатории был оптимизирован синтез ТТА [1]. Также недавно были получены новые органические полупроводники, содержащие ТТА в качестве центрального ядра [2]. Кремнийорганический димер на основе ВТВТ [3] был использован для создания устройства с отличными электрическими свойствами.

Мы работаем над получением новых полимеров на основе аннелированных структур, обладающие повышенной способностью к самоупорядочиванию за счет внутри и межмолекулярных взаимодействий, а также высокой гибкостью за счет алкильных спейсеров. На данном этапе нам удалось синтезировать кремнийсодержащие полимеры, содержащие алкильные фрагменты и фрагменты ВТВТ и ТТА. В дальнейшем планируем получить и проанализировать на их основе органические полупроводники и определить закономерности структура-свойство полученных структур.

Эта работа была поддержана Российским Научным Фондом (грант № 18-73-10182)

Литература

1. Skorotetcky, M.S., Borshchev, O.V., & Ponomarenko, S.A. Improved tetrathienoacene synthesis. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019
2. Borshchev, O.V., Skorotetcky, M.S., Trukhanov, V.A., Fedorenko, R.S., Surin, N.M., Svidchenko, E.A., Ponomarenko, S.A. Synthesis, Characterization and Organic Field-Effect Transistors Applications of Novel Tetrathienoacene Derivatives. Dyes and Pigments, 2020
3. Trul, A.A., Sizov, A.S., Chekusova, V.P., Borshchev, O.V., Agina, E.V., Shcherbina, M.A., Ponomarenko, S.A. Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistors. Journal of Materials Chemistry C. 2018





Функциональные наномодифицированные материалы на основе композитов эластомер/МУНТ

Земцова Н.В.

Аспирант, 1 курс

*Тамбовский государственный технический университет,
кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов», Тамбов, Россия*

E-mail: natasha_paramonova_68@mail.ru

Щегольков А.В.

Кандидат технических наук, доцент,

*Тамбовский государственный технический университет,
кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов», Тамбов, Россия*

E-mail: energynano@yandex.ru

Повышение эффективности различных технических систем, использующих нагревательные элементы, связано с разработкой новых типов материалов. Особенно это касается отопительных систем. Отопительная система позволяет поддерживать в доме комфортные условия на протяжении всего холодного периода. Сейчас в современной технике появляется все больше новых функциональных материалов, которые превосходят по своим свойствам традиционные материалы.

В современной практике создания наномодифицированных материалов получили распространение многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Наиболее перспективными являются наномодифицированные материалы на основе композитов эластомер/МУНТ. Возможности данных материалов достаточно широки за счет многообразия композитов и наполнителей, а также способов их модификации. Применение композитных материалов в электрических нагревателях позволяет добиться хороших результатов: высокое КПД, экономичность системы, улучшение скорости работы, экологичность и многочисленные дополнительные преимущества.

Тип композитной матрицы эластомера (кремнийорганический или полиуретановый компаунд) определяет целый ряд важнейших свойств функционального нагревателя. К этим свойствам относится гибкость, термоустойчивость, равномерность распределения проводящих дисперсных наполнителей, а также свойства саморегулирования температуры.

В свою очередь, МУНТ могут значительно улучшить теплопроводность и электропроводность. Для введения МУНТ в эластомер необходимо его равномерное распределение в функциональном материале, которое можно добиться с помощью ультразвукового и механического перемешивания в эластомере.

Синтез МУНТ может быть осуществлен с помощью микроволнового излучения с применением металл-органических катализаторов [1].

Выявлено, что применение МУНТ позволяет создать такой полимерный композит, который при приложенном электрическом напряжении обеспечивает устойчивые тепловыделения с постоянной температурой. Распределение температурного поля проведено с помощью бесконтактного метода измерения температуры. Равномерность распределения температурного поля на поверхности нагревателя не превышает 5 °С. Для такого нагревателя КПД составляет 95%, а удельная мощность доходит до 120 Вт/м².

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках научного проекта по договору № 15535ГУ / 2020 (доб. 0059250) от 4 июля 2020 года.

Литература

1. Rudd, J.A., Gowenlock, C.E., Gomez, V., Kazimierska, E., Al-Enizi, A.M., Andreoli, E., Barron, A.R. Solvent-free microwave-assisted synthesis of tenorite nanoparticle-decorated multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019, № 35 (6), p. 1121-1127.





Плазмохимическая модификация газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана

Зиновьев А.В., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.

Аспирант, 1 год обучения

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: zinovev.97@inbox.ru

Одной из наиболее важных задач процесса мембранного газоразделения является разделение смеси O_2/N_2 , а поливинилтриметилсилан (ПВТМС) служит базовым полимером для асимметричных газоразделительных мембран с достаточно высоким коэффициентом газоразделения по $O_2 - O_2/N_2$ до $\alpha \sim 4.3$. Для увеличения α использовали различные методы модифицирования полимера, в том числе химические (фторирование в газовой фазе F_2), радиационно-химические и «мокрую» прививку акрилонитрила, акриловой кислоты и т.п. в среде растворителей. Однако, эти методы обладали рядом недостатков – в процессе модифицирования были использованы экологически опасные вещества (газообразный F_2), радиация и «мокрые» методы.

В настоящее время наиболее эффективным, технологичным и экологически чистым методом модифицирования полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы [1]. Нами было проведено модифицирование ПВТМС в разряде постоянного тока на аноде и установлено существенное увеличение коэффициента разделения смеси O_2/N_2 от $\alpha=3.8$ до $\alpha=10.0$ [2]. В этой связи значительный интерес представляет исследование процесса модифицирования ПВТМС мембраны в разряде постоянного тока и изучение изменений структуры и морфологии поверхности, приводящих к улучшению газоразделительных свойств.

В работе использовали гомогенные пленки из ПВТМС, которые получали поливом 5% раствора в толуоле на целлофановую подложку с последующим вакуумированием до достижения постоянного веса. Модифицирование пленок проводили в разряде постоянного тока (РПТ) на установке и с помощью методики, которые использованы в работе [2]. Пленки обрабатывали на аноде, давление рабочего газа (фильтрованный атмосферный воздух) составляло ~ 20 Па, ток разряда 50 мА, время 30с. Было показано, что изначально гидрофобная поверхность ПВТМС (угол смачивания по воде $\theta=100^\circ$) приобретала свойство гидрофильности ($\theta=8^\circ$), сохраняющееся в течение длительного времени (через 40 суток $\theta=32^\circ$). Известно, что изменения поверхностных свойств полимеров, модифицированных в плазме, связаны с изменением химической структуры и морфологии поверхности [1]. Изучение химической структуры поверхности ПВТМС методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показало, что после воздействия РПТ на поверхности появляется значительное количество новых кислородсодержащих групп, а химический состав отвечает, в основном, SiO_2 . Было найдено также значительное изменение морфологии поверхности пленок. Методом атомно-силовой микроскопии было установлено существенное увеличение средней шероховатости (R_a) от 0.18 до 0.63 нм, а также рост среднеквадратичной шероховатости (R_{ms}) от 0.23 нм до 1.19 нм. Полученные данные свидетельствуют, что увеличение газопроницаемости ПВТМС, модифицированной в РПТ на аноде, связаны, по-видимому, с изменением химической структуры и морфологии поверхности полимера.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-08-00655).

Литература

1. Modification of Polymer Properties / Eds. Jasso-Gastinel, C.F., Kenny, J.M. William Andrew Pb.. 2017.
2. Сырцова Д.А., Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Кузнецов А.А., Тепляков В.В. Безреагентное модифицирование мембран из поли(винилтриметилсилана) в низкотемпературной плазме для улучшения газоразделительных свойств // Известия академии наук. Сер. Хим.. 2020, №69 (4). С. 819-821





Свойства магнитных композитов на основе гиалуроновой кислоты и наночастиц маггемита в растворе

Зоирова З.О.,¹ Спиридонов В.В.,² Кусая В.С.²

Студент, 1 курс магистратуры

*¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: zoirovazuhra@mail.ru

Магнитные наночастицы находят широкое применение в современной нанобиомедицине. Например, с помощью магнитных наночастиц могут быть открыты принципиально новые возможности как для диагностики, так и для терапии ряда онкологических заболеваний. Важным и существенным для медицинских приложений является то, что магнитные наночастицы обладают способностью к перемещению в необходимые области локализации под действием магнитного поля; при этом их направленное движение не является травматичным для окружающих тканей.

Целью представленной работы является получение наноконтейнеров на основе природного полимера, гиалуроновой кислоты (натриевой соли), функционализированных магнитными наночастицами. Предложен способ иммобилизации противоопухолевого препарата, доксорубицина, в полученные магниточувствительные нанокompозиты.

Для решения поставленной задачи был проведён синтез и проведено изучение морфологии нанокompозитов методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что формирование нанокompозитов сопровождается образованием микро/мезопористых материалов. При этом отдельные частицы магнитных композитов характеризуются сферической симметрией. Для изучения физико-химических характеристик полученных магниточувствительных нанокompозитов использовали также метод динамического и статического рассеяния света. Было показано, что полученные композиты увеличением содержания магнитной фазы характеризуются гидродинамическими радиусами от 100 до 150 нм; радиусами инерции от 80 до 60, молекулярными массами от 4×10^8 до $5,5 \times 10^8$ г/моль.

Определено средство частиц магнитных композитов к водно-солевой среде, которое закономерно падает по мере увеличения содержания неорганической фазы. Показано, что включение лекарственного препарата в состав полученных магнитных носителей не приводит к изменению их размеров.





Исследование реологических и теплофизических свойств эпоксидного фазопереходного теплоаккумулирующего материала

Ильина С.О.,^{1,2} Макарова В.В.² Ильин С.О.²

Студент, 1 курс магистратуры, младший научный сотрудник

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: sv.o.ilyina@gmail.com

На сегодняшний момент наблюдается постепенный переход от традиционной энергетики к ее экологичным формам, основанным на таких источниках энергии, как ветер и солнечный свет [1]. Создание новых способов производства энергии и исследования в этой области представляют интерес на международном уровне, потому что касаются вопросов энергосбережения, эффективного и рационального использования имеющихся ресурсов и возобновляемых источников энергии. Постепенное истощение ископаемого сырья, растущие потребности населения в сочетании с негативным влиянием на окружающую среду ускоряет переход к новой энергетике. Это, в свою очередь, приводит к необходимости разработки эффективных и надежных методов хранения энергии [2, 3]. Одним из таких методов является применение специальных веществ, способных аккумулировать тепло в результате фазового перехода и заключенных в полимерную матрицу для удобства применения [4].

В данном исследовании в качестве аккумулирующего материала использовали эпоксидную матрицу (ЭД-22), содержащую эмульгированные капли растительного масла с высокой температурой плавления. Для оценки свойств эпоксидных композиций применяли такие методы как ротационная реометрия, лазерная интерферометрия, динамический механический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. Исследование реологических свойств образцов показало, что исходная смесь олигомера и отвердителя (диаминодифенилсульфона) является вязкопластичной из-за структурной сетки частиц отвердителя, тогда как даже небольшая концентрация растительного масла разрушает эту структуру, приводя к снижению эффективной вязкости композиций. При оценке изменения теплового потока при отверждении выяснено, что добавление масла немного замедляет процесс отверждения, но не влияет на его полноту. В результате исследования совместимости компонентов удалось узнать, что эпоксидный олигомер лучше растворяется в растительном масле, чем масло в олигомере. Масло способно растворяться в олигомере только в очень низких концентрациях и при высоких температурах, что, тем не менее, позволяет достичь равномерного распределения капель в отвержденном образце благодаря обратимости растворения масла в процессе высокотемпературного отверждения. Диспергированные в эпоксидной матрице капли масла способны к обратимым переходам жидкость-твердое тело, что сопровождается поглощением и отдачей тепловой энергии.

Литература

1. Четошников, Л.М. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии: учебное пособие. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2010. – 69 с.
2. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. Sustainability, 10(2), 191, 2018. doi:10.3390/su10010191.
3. Solomon, B. D., & Krishna, K. (2011). The coming sustainable energy transition: History, strategies, and outlook. Energy Policy, 39(11), 7422–7431. doi:10.1016/j.enpol.2011.09.009.
4. Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., Buddhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. Renewable and sustainable energy reviews. 2009, 13(2), p. 318–345.





Термическая, биологическая и гидролитическая деструкция термопластичного полиуретана, синтезированного на основе поли-1,4-бутиленадипината, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола.

Имамутдинова А.М.¹

Студент, 3 курс специалитета

*¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: arinaimamutdinova@yandex.ru

Термопластичные полиуретаны (ТПУ), синтезированные на основе биоразлагаемых полиэфиров (ПБА – поли-1,4-бутиленадипинат, ПКЛ – поли-ε-капролактон) и диизоцианата МДИ (4,4'-дифенилметандиизоцианат), широко применяются в медицинской области в качестве как внешних устройств – протезы, ортодонтические дуги, так и внутриорганизменных – капсулы для направленного доставления лекарств. [1] Термопластичность означает, что деформированный полимер может вернуть начальную форму при воздействии температуры. Данное явление имеет название эффект памяти формы (ЭПФ). Благодаря сочетанию ЭПФ и биосовместимости, ТПУ обрели применение в медицинской сфере.

Необходимо проводить строгий контроль свойств синтезированных ТПУ, поскольку медицинские вещества находятся в непосредственном контакте с организмом человека. Одним из важнейших свойств для изучения является биологическая деструкция такого полимера. Биодеструкция – это разрушение вещества под воздействием биологической среды, оно может отслеживаться по уменьшению массы. В человеческом организме, средой может являться кровь, лимфа; другими словами – системы, содержащие воду, неорганические и органические вещества, ферменты. [2] Наряду с биодegradацией также рассматривается разрушение цепи полимера под воздействием химической среды.

Также немаловажным для исследования свойством является термическая стабильность ТПУ. Термогравиметрический анализ (ТГА) позволяет с высокой точностью определить, до какой температуры полимер является стабильным. Он считается таковым до тех пор, пока не начинает терять свои свойства (и до потери 50% массы).

В данном исследовании представлены результаты биологической, гидролитической и термической деструкции полиуретана, синтезированного на основе ПБА и МДИ. Для изучения биологической и гидролитической деструкции, полиуретан толщиной 0.5мм был инкубирован в фосфатно-буферном растворе (PBS, pH=6.88) в присутствии бактерий E.Coli при температуре 25°C и 37°C в течение 21 дня. В процессе инкубации изучались ИК-спектры пленок и изменения отслеживались по уменьшению интенсивности полос функциональных групп. Для изучения термической стабильности ТПУ, были рассмотрены данные ТГА. Анализ проводился в атмосфере азота со скоростью 10 °C/мин от 25 до 550°C.

В результате проведенных исследований, было получено, что 21 день в присутствии бактерий и щелочной среды практически не оказали влияние на ТПУ и его свойства. Результаты ТГА показали, что полиуретан стабилен до 358°C.

Работа была выполнена в рамках Гос. задания, регистрационный номер No.01201361836. Автор благодарит Российский Фонд Фундаментальных Исследований No.19-351 за финансовую поддержку. Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н., с.н.с., Горбуновой Марине Александровне.

Литература

1. Suman Thakur and Jinlian Hu // Polyurethane: A Shape Memory Polymer (SMP), Aspects of Polyurethanes, Faris Yilmaz, IntechOpen
2. М.И. Штильман // Биодegradация полимеров, Московский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева



**Модификация резиновых смесей на основе ЭПХГ гидролизатом коллагена****Исакова А.И., Петрова Н.Н.***Студент, 1 курс магистратуры**Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова**институт естественных наук, Якутск, Россия**E-mail: farrellyanya@gmail.com*

Известно, что для изменения свойств резин используются специальные добавки – модификаторы. Большое количество научных работ посвящено разработке новых полимерных материалов с использованием биологических модификаторов [1]. Полученные композиции обладают не только улучшенным комплексом свойств, но и являются экологически чистыми материалами.

Целью работы является модификация резиновых смесей на основе ЭПХГ гидролизатом коллагена (ГК), полученным нами из плавательного пузыря северных видов рыб щелочно-солевым гидролизом с последующей сублимационной сушкой [2].

Резиновые смеси готовили по стандартным методикам, вулканизацию проводили при 150°C в течение 35 мин в гидравлическом прессе GT-7014-H10C. Модификатор вводили непосредственно в ненаполненную резиновую смесь в количестве 1, 2, 3, 4 и 5 массовых частей на 100 массовых частей каучука. Физико-механические свойства полученных резин по ГОСТ 270-75. Сопротивление раздиру по ГОСТ 262-93. Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия определяли по ГОСТ 13808-79.

Таблица 1. Влияние ГК на эксплуатационные свойства ЭПХГ

	0 масс.ч. ГК	3 масс.ч. ГК
Прочность при растяжении, МПа	7,6	7,9
Сопротивление раздиру, кН/м	18,0	20,3
Коэффициент морозостойкости	0,66	0,59

По результатам анализа экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что оптимальной является дозировка 3 масс. ч. гидролизата коллагена на 100 масс. ч. каучука. Так, для резин с данным содержанием ГК значение сопротивления раздиру на 12,8% выше по сравнению с исходной, не содержащей ГК (табл. 1). С помощью этого важного показателя оценивается разрушение материала при наличии местных повреждений, в зоне которых при деформации образцов концентрируются напряжения. Улучшение показателя должно способствовать повышению ресурса работы резиновых уплотнителей в реальных условиях эксплуатации. Физико-механические свойства резин, модифицированных гидролизатом коллагена на основе ЭПХГ, сохраняются на исходном уровне. По мере увеличения содержания ГК коэффициент морозостойкости монотонно снижается. Это может быть связано с особенностями структуры исследованных резин и более высокой степенью вулканизации эластомерной матрицы в присутствии ГК, как это было показано ранее [3].

Литература

1. Колотилин Д. В., Потапов Е. Э., Резниченко С. В. и др. Гидролизаты серосодержащих полипептидов (кератинов) как новые ингредиенты полимерных композиционных материалов // Каучук и резина. 2016. №3. С. 18-23.
2. Иванова С. Ф., Петрова Н. Н. Исследование коллагена из плавательного пузыря осетровых (acipenseridae) и сиговых (corogenidae) пород рыб // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2015. №5 (49). С. 51-59.
3. Иванова, С. Ф., Петрова Н. Н., Михайлова С. Т. Гидролизаты коллагена, полученные из плавательного пузыря северных рыб, как модификаторы морозостойких резин уплотнительного назначения // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2018. Т. 26, № 4. С. 118-124





Эмульсионные микрокапсулы масла душицы, стабилизированной двухслойным покрытием на основе серицина и низкометилизованного пектина

Каримова М.О.,¹ Мухидинов З.К.²

Студентка, 3 курса направления «Химия, физика и механика материалов»

¹ Филиал Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, естественнонаучный факультет, Душанбе, Таджикистан

² Институт химии имени Никитина,

Душанбе, Таджикистан

E-mail: karimova.mafa@mail.ru

Благодаря уникальным природно-климатическими условиям, Республика Таджикистан является производителем широкой номенклатуры эфирных масел: гераневого, лимонного, кориандрового, душисты и др., которые содержат биологически активные вещества - монотерпены.

Установлено, что эфирные масла герани душистой травы (*Pelargonium graveolens* L 'Her) и лимона Мейера экзокарпия (*Citrus Meyeri* Tan) обладают широким спектром фармакологического действия: желчегонным, противовоспалительным, гипохолестеринемическим, гепатозащитным и спазмолитическим.

Цель работы - разработка новой технологии микрокапсулирование эфирных масел душистой травы (*Pelargonium graveolens* L'Her) сырья, заготовленного в Республике Таджикистан.

Стабильность эмульсии от времени хранения:

Data	Experiment	Pectin 0,2 %mp, ml	Pectin, g	Pectin, mol	LgsC 0,3% MI	LgsC, g	LgsC, mol	LgsC/P, mol/mol	oil, ml
17.02	3:01	8,2	0,0164	1,10E-07	10	0,03	1,67E-06	15	3
12.03	5:01	5	0,01	6,71141E-08	10	0,03	1,67E-06	25	3

Из данных таблицы видно, что полученные микрокапсулы содержащегося активного ингредиента (масло душицы) в эмульсии масло в воде стабилизированным белком серицина и пектина показали хорошую стабильность при длительного хранения. Показана, что максимальный объем эмульсии получается при соотношении белок/пектин 10:1, хотя другие изученные соотношения белок/пектин также показали также высокую стабильность эмульсии.

Таким образом, разработан способ микрокапсулирование активного ингредиента масло душицы в эмульсионных микрокапсулы стабилизированным белком серицина и пектина. Дана характеристика полученных эмульсии при различных соотношениях белка и пектина. Показана, что максимальный объем эмульсии получается при соотношении белок/пектин 10:1. Хотя другие изученные соотношения белок/пектин также показали высокую стабильность эмульсии.

Литература

1. Ефремов, А. А. Метод исчерпывающей гидропародистилляции при получении эфирных масел дикорастущих растений / А. А. Ефремов // Успехи современного естествознания. - 2013. - № 7. - С. 88 - 94. - Режим доступа: <http://naturalsciences.ru/ru/article/view?id=32596> (дата обращения: 27.07.2018).
2. Хазиева, Ф.М. Исследование внутривидовой изменчивости эфирного масла у душицы обыкновенной (*Origanum vulgare* L.) / Ф.М. Хазиева, В.И. Осипов, И.Н. Коротких // Химия растительного сырья. - 2016. - № 4. - С. 97-105.
3. Демченко, Д. В. Разработка технологии мягких агаровых капсул с масляными экстрактами: дис. ... канд. фарм. наук: 14.04.01 / Демченко Д. В. - Санкт-Петербург, 2015. - 226 с.
4. Мухидинов З.К., Бобокалонов Д.Т., Усманова С.Р. Пектин-основа для создания функциональной пищи. Душанбе. 2019.





Соли арендиазония – новый тип сокатализаторов для аддитивной полимеризации циклоалкенов

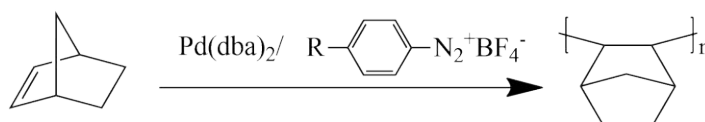
Карпов Г.О.

Аспирант

Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

e-mail: karpov@ips.ac.ru

Полимеры на основе циклоалкенов занимают важное место в макромолекулярном дизайне материалов с улучшенными свойствами. С одной стороны, это связано с возможностью направленного синтеза мономеров с различными заместителями, которые определяют свойства полимерного материала. С другой стороны, строение основной цепи таких полимеров, состоящей из повторяющихся циклических звеньев, определяет уникальные свойства полимеров: высокую термическую и химическую стабильность, оптическую прозрачность, низкую диэлектрическую проницаемость и др. [1]. Развитие этого направления связано с поиском доступных активных каталитических систем для полимеризации циклоалкенов. Применяемые сегодня каталитические системы на основе соединений переходных металлов (Pd, Ni, Ti) требуют активации дорогостоящими металлоорганическими сокатализаторами, чувствительными к кислороду и влаге воздуха. Поэтому нами предложен более простой подход к активации Pd-прекатализаторов, который основан на применении доступных органических реагентов – солей арендиазония.



В работе систематически изучена активация комплексов Pd(0) солями арендиазония в аддитивной полимеризации норборнена и циклопентадиена. Показана принципиальная возможность проведения аддитивной полимеризации норборнена в присутствии каталитических систем нового типа, а также оценено влияние структуры сокатализатора на активность каталитических систем. Новые каталитические системы активны на воздухе при низких соотношениях мономер/катализатор и способны вести полимеризацию в присутствии следов воды в растворителе. Оценены молекулярно-массовые характеристики продуктов. Строение полученных полимеров подтверждено с помощью ЯМР-спектроскопии

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ No. МД-1818.2020.3

Список литературы

[1] Bermeshev M.V., Chapala P.P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties // Progress in Polymer Science (Oxford). — 2018. — Vol. 84. — P. 1–46.





Пористые биodeградируемые материалы на основе хитозана и модифицированного крахмала

Е. А. Качалова, И. Р. Леднев, Л. А. Смирнова

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: katerina_k1997@mail.ru

В наши дни стала актуальной проблема охраны окружающей среды в связи с выбросами предприятий, накоплением не утилизируемых отходов и загрязнением водоемов. Одним из важнейших вопросов в этой области является рациональное использование водных ресурсов. Из-за растущей нехватки воды, очистка сточных вод и водоподготовка являются одной из основных проблем в будущем. Неоднократное использование оборотной воды позволяет уменьшить объемы ее потребления и снизить количество вредных веществ в стоках предприятия.

В настоящее время используются сорбенты, содержащие в своем составе: каменный уголь, цеолит, оксид алюминия, оксид кремния и материалы на основе полипропилена, а также флокулянты, основным компонентом которых является полиакриламид, акриловая или метакриловая кислоты. Они являются синтетическими или природными, но не биоутилизируемыми и не возобновляемыми в отличие от таких природных полимеров как хитозан и крахмал.

Целью работы является синтез привитых сополимеров крахмала и акриламида, сшитых в трехмерной структуре с хитозаном [1], исследование их сорбирующей способности в процессах очистки сточных вод и водоподготовки.

Перспективным направлением при разработке сорбентов и флокулянтов является использование природных полимеров, таких как хитозан и крахмал, поскольку они широко доступны, нетоксичны и способны к биологическому разложению. Крахмал, обладающий флокулирующей и сорбционной способностью [2], является дешевым и непрерывно возобновляемым сырьевым источником. Модифицированный привитым полиакриламидом [3] крахмал с включением хитозана позволяет создать эффективный сорбент.

Разработана оригинальная методика получения пористых сорбентов (оформлена заявка на патентование). Показано, что модифицированный крахмал в композиции с хитозаном обладает высокими сорбционными свойствами, сорбирует на своей поверхности до 82% ионов Fe^{3+} из раствора и способен к регенерации и дальнейшему использованию. Сорбционная способность по извлечению широкого спектра ионов металлов (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}) показана при обработке сточных вод гальванического производства одного из предприятий Нижнего Новгорода. Материал также высокоэффективен в сорбции галогенов.

Литература

1. Poon, L. Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties / L. Poon, L. D. Wilson, J. V Headley// Carbohydrate Polymers. - 2014. - 109, p. 92–101.
2. Nguyen Van, H., Chu Van, H., Luu Hoang, T., Vo Nguyen, D. K., & Ha Thuc, C. N. (2020). The starch modified montmorillonite for the removal of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions. Arabian Journal of Chemistry, 13(9), p. 7212–7223.
3. Li, S., Zheng, L., Wang, Y., Han, X., Sun, W., Yue, Y., Zou, Y. (2017). Polyacrylamide-grafted legume starch for wastewater treatment: synthesis and performance comparison. Polymer Bulletin, 74(11), p. 4371–4392.





Получение фталатсодержащего функционального сополиэфира для FDM 3D печати на основе вторичного полиэтилентерефталата

Киришанов К.А., Гервальд А.Ю., Томс Р.В.

Студент, 2 курс магистратуры

МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева, Москва, Россия

E-mail: kirill_kirshanov@mail.ru

Разработка доступных и технологичных материалов для моделирования методом послойного наплавления является сегодня актуальной задачей. Так как в FDM 3D печати уже используют сополимер полиэтилентерефталат-гликоль (PET-G), то перспективна разработка новых составов сложных сополиэфиров. Такие требования, как экологичность и доступность материала, обуславливают применение в качестве исходного сырья вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Полимер для 3D печати должен быть аморфным в условиях процесса и соответствовать ряду требований [1]. Для получения такого полимера в макромолекулу ПЭТ вводили звенья фталата. Чтобы использовать вторичный ПЭТ без проведения его деструкции, целевой продукт получали по реакции межцепного обмена [2].

Первоначально получали модифицирующий полиэфир – полиэтиленфталат (ПЭФ). К расплавленному фталевому ангидриду при 140 °С добавляли этиленгликоль в мольном соотношении 1:1. После этого температуру поднимали до 190 °С и выдерживали смесь 3 часа, затем смесь выдерживали под вакуумом до окончания выделения низкомолекулярного соединения. Для синтеза сополиэфира полученный ПЭФ и товарный ПЭТ-флекс были совместно расплавлены в различных соотношениях и выдержаны при перемешивании при температуре 280 °С до достижения постоянной вязкости.

Полиэтиленфталат представляет собой твёрдый хрупкий продукт со среднечисловой молекулярной массой 800 г/моль. Использование в реакции межцепного обмена полимера низкой молекулярной массы позволяет достичь высокой скорости процесса [2] и избежать термодеструкции, причём при исследуемых концентрациях фталата снижение молекулярной массы будет незначительным и не повлияет на свойства сополиэфира полиэтиленфталат-терефталата (ПЭФТ).

Показано, что оптимальным соотношением звеньев терефталата и фталата в сополиэфире является 9:1. По кривым ДСК, снятым при скорости нагрева 10 °С в минуту, видно, что происходит смещение пика плавления. Для вторичного ПЭТ-флекса температура плавления составляет 250,4 °С, а для ПЭФТ - 235,2 °С. При этом также можно наблюдать уменьшение площади пика плавления: для 71,22 Дж/г вторичного ПЭТ-флекса - и 55,29 Дж/г для ПЭФТ. При охлаждении расплава в условиях 3D принтера получен полностью аморфный образец. Полученный полимер соответствует всем требованиям по вязкости, усадке, термостабильности и рабочим интервалам коммерческих принтеров, указанным в методологии [1].

Таким образом, получен полимер из вторичного и доступного сырья, который применим при 3D печати методом послойного наплавления.

Литература

1. Киришанов К.А., Гервальд А.Ю. Методология оценки возможности применения полимера или композиции на его основе в 3D печати методом послойного наплавления // Пластические массы. 2021, Т. 1, №3-4.
2. Кренцель Л.Б., Макарова В.В., Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д., Маркова Г.Д., Васнев В.А., Куличихин В.Г. Межцепной обмен и взаимодиффузия в смесях полиэтилентерефталата и полиэтиленнафталата // Высокомолекулярные соединения. 2009, Т. 51, №11. с. 1978–1986.



**Влияние малых добавок полиэлектролитов на реологические свойства каолинита.****Киушов А.А., Панова И.Г.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**e-mail: akiushov1@yandex.ru*

Алюмосиликатные минералы считаются перспективным экологически чистым сырьем для строительства, нефтегазовой, лакокрасочной и бумажной промышленности, косметологии и фармацевтики, технологий 3D-печати, а также компонентов современных композитов. Однако, чувствительность кристаллитов глины к действию воды приводит к структурным преобразованиям и выраженным изменениям в реологическом поведении увлажненных минералов, что сказывается на качестве глинистых материалов. В связи с этим, важное значение имеет поиск эффективных методов модификации глин для управления их поведением в водных средах. В настоящее время как перспективные модификаторы глинистых материалов для повышения эффективности флокуляции глинистых коллоидов, разрыхления или стабилизации глинистых частиц, набухания, обезвоживания глины рассматриваются полиэлектролиты. Отдельная проблема заключается в минимизации содержания модифицирующего агента для достижения требуемого эффекта.

Методами лазерного микроэлектрофореза и УФ-спектроскопии исследовано взаимодействие с каолинитом анионных гуматов калия (ГумК), катионного поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) и двух полиэлектролитных комплексов на их основе, катионного и анионного, характеризующихся двухкратным избыточным зарядом лиофилизующего компонента. Частицы каолинита несут отрицательные заряды; ПДАДМАХ и положительно заряженный поликомплекс связываются с ними за счет прямого электростатического взаимодействия катионных групп ПДАДМАХ с анионными поверхностными группами минеральных частиц, ГумК и отрицательно заряженный ИПЭК адсорбируются на поверхности минеральных частиц в результате формирования мостиковых связей анион- $\text{Ca}(\text{Mg})^{2+}$ -анион. Из отсутствия смещения пиков на рентгенофазовых диаграммах следует, что при взаимодействии полимеры не включаются в межслоевое пространство пластинчатых кристаллитов минерала. Показано, что модификация каолинита незначительными добавками полимерных рецептур (0,1 вес.%) эффективно контролирует упруго-вязкие характеристики увлажненного алюмосиликата в диапазоне, охватывающем три порядка. Механизм действия разноименно заряженных полиэлектролитов на механические свойства алюмосиликата определяется локализацией полиэлектролита на структурных подуровнях кристаллитов глины - либо на краях стопок, либо в межслоевом пространстве, которые ответственны за деформацию сдвига материала. Действие поликатиона, упрочняющего и начальную, и переходную сетку связей в увлажненном каолините, связано с преимущественным расположением макромолекул на краях стопок пластинчатых кристаллитов, где сосредоточены не скомпенсированные отрицательные заряды и основная часть обменных катионов минерала. Эти локализованные контакты приводят к объединению отдельных стопок кристаллитов в жесткую кооперативную систему. Коллоидные частицы анионных макромолекул гуматов занимают пространство между стопками и играют роль смазки, которая уменьшает взаимное проскальзывание стопок при деформации сдвига. Интересно, что действие как катионного, так и анионного поликомплексов на реологические параметры каолинита по своей тенденции приближается к действию катионного ПДАДМАХ, вызывая упрочняющий эффект, но в значительно меньшей степени, чем чистый поликатион.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, номер проекта 18-29-25017.



Контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата по механизму с переносом атома в присутствии новых карборановых комплексов рутения (II) и (III)

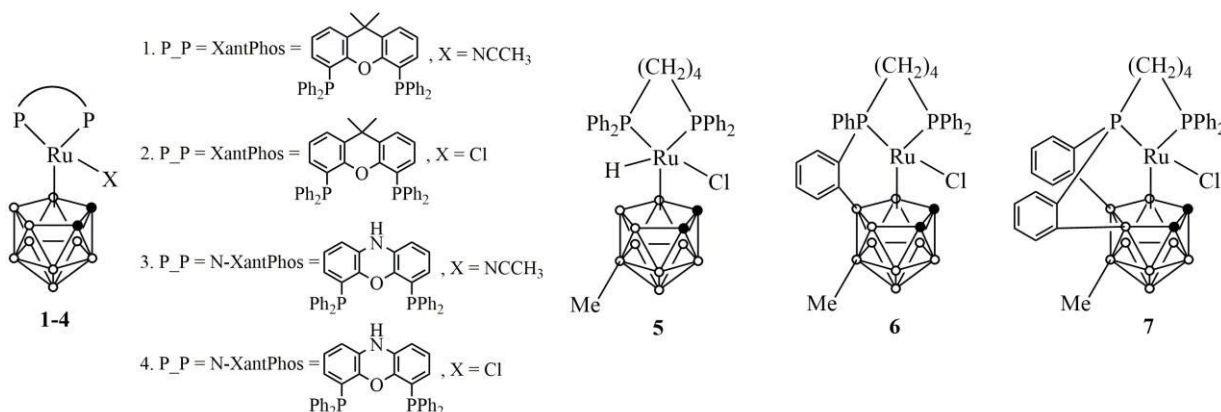
Князева Н.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Одним из методов получения гомо- и сополимеров с заданными значениями молекулярных масс является полимеризация по механизму с переносом атома, известная как Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Согласно современным теоретическим представлениям, активность металлокомплексного катализатора в рассматриваемом процессе коррелирует со значением его окислительно-восстановительным потенциалом и зависит от донирующей способности лигандов, входящих в его состав. С учетом вышесказанного, поиск новых катализаторов, характеризующихся более высокой эффективностью в условиях процесса, следует искать среди соединений с донорными лигандами. В качестве примеров таких соединений могут быть рассмотрены карборановые комплексы рутения, содержащие в своей структуре P-O-P лиганды типа XantPhos [1], а также комплексы на основе 5-МеС₂В₉-карборанового лиганда (1-7).



Проведенные исследования показали, что новые комплексы рутения способны выступать в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата по механизму с переносом атома даже при использовании в концентрации 0,01 мол %. Протекание процесса сопровождалось равномерным увеличением молекулярной массы образцов с ростом конверсии, а экспериментально полученные среднечисленные молекулярные массы незначительно отличались от теоретически рассчитанных. Кривые молекулярно-массового распределения образцов являлись унимодальными, а коэффициенты полидисперсности снижались по мере протекания процесса. Контролируемый характер полимеризации подтверждался анализом концевых групп полученных полимеров методом МАЛДИ масс-спектрометрии.

Эксперименты показали, что наиболее эффективными катализаторами среди рассматриваемых комплексов показали соединения **6** и **7**, содержащие метилзамещенный карборановый лиганд и *орто*-фениленциклоборированные фрагменты, придающие соединениям высокую стабильность в условиях процесса.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-73-10092).

Литература

1. Grishin I.D., Knyazeva N.A., Penkal' A.M. Novel ruthenium(II) and (III) carborane complexes with diphosphine ligands and their application in radical polymerization // Russian Chemical Bulletin. V. 69. 2020. P. 1520.

Компьютерное моделирование самоорганизации смесей ПАВ с углеводородами в растворах

Ковалев Д.М.,¹ Кравченко В.С.^{1, 2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

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

E-mail: kovalev.daniil.kdm@yandex.ru

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) это разновидность амфифильных молекул, которые в водной среде могут образовывать сферические мицеллы, цилиндрические мицеллы и везикулы. Благодаря подобной богатой вариативности в видах агрегатов область применения ПАВ огромна. Например, гибкие цилиндрические мицеллы из ПАВ используются в качестве загустителей как в косметике, так и в изготовлении красок и в нефтедобыче, поскольку данные мицеллы способны переплетаться между собой и образовывать физическую сетку зацеплений придавая растворам ПАВ вязкоупругие свойства. Другим ценным свойством таких физических гелей является их способность легко разрушаться при контакте с нефтью и образовывать каналы, по которым нефть поступает к добывающей скважине. Однако в настоящий момент по-прежнему остается слабоизученным поведение агрегатов других видов из ПАВ (сферические мицеллы, везикулы и т.д.) при контакте с углеводородами.

С помощью методов молекулярной динамики в данной работе было исследовано как агрегаты разных видов из ПАВ реагируют на добавление углеводородов в раствор. Было показано наличие существенной разницы в поведении агрегатов разных видов при добавлении к ним в систему углеводородов. Например, везикулы из ПАВ, в отличие от цилиндрических мицелл, не дробятся на малые мицеллы, а агрегируют в пенистые структуры. Данный эффект может быть использован для ликвидации аварий разливов нефти, так как такие пенистые структуры могут играть роль сорбентов нефти.

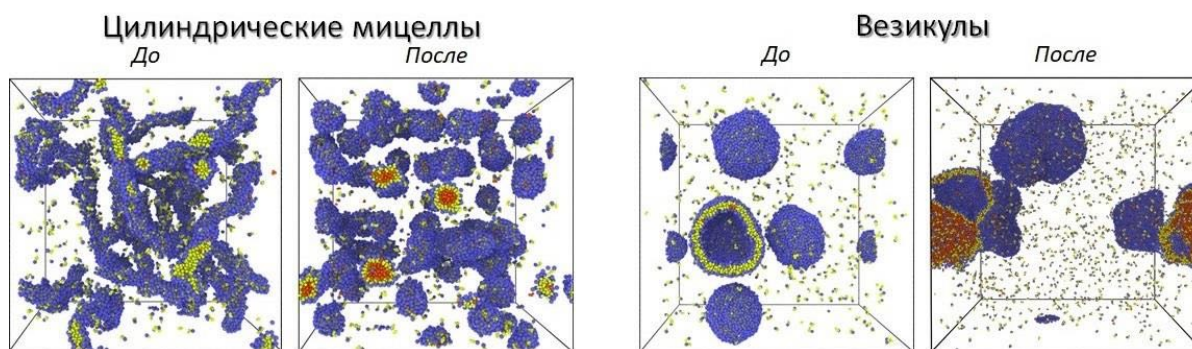


Рисунок 1. Моментальные снимки смесей ПАВ с углеводородами.

Работа выполнена под научным руководством профессора Потемкина И.И. и при поддержке гранта РФФИ 21-73-30013. Моделирование производилось на оборудовании Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.



**Исследование сополимеров на основе N, N-диметилакриламида
Нақан Ұ.¹, Кожобекова А.А.², Кенжебаева Б. А., Иманбек М.А., Сулейменова А.Б.**

*Магистрант, 1-курс специалитета²
«Химическая инженерия углеводородных соединений»
Satbayev University,
Institute of Chemical and Biological Technologies, Almaty, Kazakhstan
E-mail: kozhabekova.9772@gmail.com²*

Впервые в исследовании были получены сополимерные гидрогели радикальной полимеризацией с веществным иницированием на водной среде с использованием мономеров на основе N,N-диметилакриламида (ДМА) и акриловой кислоты (АК). Для характеристики синтезированных сополимеров использовались различные современные методы исследования. Строение сополимера определено методом ИК, определена структурная формула, соответствующая этому сополимеру. Исследованы термическая стабильность и морфология поверхности сополимера ДМА-АК. Кроме того, эти сополимеры были проанализированы методом элементного разложения (CHNS), и активность мономеров, составляющих эти сополимеры, в реакции сополимеризации была рассчитана на основе методов Fineman-Ross и Kelen-Tudos.

В работе рассмотрена кинетика отека в воде гидрогелей на основе ДМА и АК. Данную работу до достижения постоянной массы очищенного на воде гидрогеля сначала на воздухе, затем в специальной вакуумной печи высушивая и после полного высушивания измеряя массу в зависимости от времени выполняют. Можно заметить что гидрогель ДМА - АК очень быстро набухает в водной фазе с течением времени и в течение 2 часов в несколько раз увеличивает свой первоначальный объем. Через 2 дня мы обнаруживаем, что поглощение воды замедляется, тело насыщается и стремится к равновесию. Даже можно наблюдать, что гель впитывает большое количество воды и увеличивая свой объем еще больше, гель не удержав воды в себе распадается на части. Не исключено, что этот гель полностью впитает воду в течение суток, если не подвергать его воздействию внешних факторов. Благодаря особенностям сополимерного состава в сополимерах на основе ДМА и АК, водопоглощающая способность сшитого полимера бывает разной. Стандартная степень набухания геля составляет 586 при содержании БМК ДМА 30%, 475 и 493 при содержании ДМА 50% и 70%. Было определено, что с увеличением объема акриловой кислоты в начальном мономерном составе увеличивается и степень постоянного набухания.

По результатам исследования было предложено использовать синтезированный гидрогель на основе N, N-диметилакриламида и акриловой кислоты в качестве незаменимого материала при транспортировке питательных веществ, необходимых для роста растений в сельском хозяйстве, поддержании влажности почвы.

Литература

1. Qu Jin, Zhao Xin, Ma Peter X., Guo Baolin. Injectable antibacterial conductive hydrogels with dual response to an electric field and ph for localized “Smart” drug release. Acta biomaterialia. 2018;72: 55–69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.018>.
2. Ulantay Nakan, Grigoriy A. Mun, Yerengaip M. Shaikhutdinov, Gulzhakhan Zh. Yeligbayeva, Shayahati Bieerkehazhi, El-sayed Negim, Hydrogels based on N-isopropylacrylamide and 2-hydroxyethylacrylate: synthesis, characterization and investigation of their antibacterial activity, polymer international 2020 (if=2.5), (wileyonlinelibrary.com) <http://dx.doi.org/10.1002/pi.6065>





Синтез сополимеров *n*-бутилакрилата и стирола методом радикальной полимеризации в режиме обратимой передачи цепи – прекурсоров звездообразных полимеров

Корельцев М.И.¹, Ваганов Е.В.²

Студент, 2 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: koretaxim@mail.ru

Перспективным методом контроля процессов образования высокомолекулярных соединений является «живая» радикальная полимеризация, протекающая по механизму обратимой передачи цепи (ОПЦ) с присоединением-отщеплением фрагментов. Основным отличием ОПЦ-процесса от классической радикальной полимеризации является подавление квадратичной гибели макрорадикалов роста вследствие их обратимого взаимодействия со специальными веществами – ОПЦ-агентами, что позволяет продолжить рост полимерных цепей при добавлении новой порции мономера. Использование данного метода позволяет эффективно управлять сополимеризацией, т.е. получать сополимеры с различной структурой (градиентные, блок-сополимеры, звездообразные и др.), что труднодостижимо традиционными синтетическими методами [1-2].

Звездообразные полимеры, полученные методом «живой» трехмерной радикальной полимеризацией, могут быть использованы в качестве перспективных эластомерных добавок в полиметилметакрилат с целью повышения ударопрочности органических стекол [3-4].

В работе синтезированы сополимеры *n*-бутилакрилата и стирола (88:12 мас.%) в растворе толуола (50 мас.%), методом классической радикальной полимеризации и методом «живой» радикальной полимеризации в присутствии ОПЦ-агента дибензилтретиокарбоната. В качестве инициатора использовали 2,2'-азо-изобутиронитрил. Путем варьирования концентрации ОПЦ-агента, рассчитанного из закона «живых» цепей, получены сополимеры с двумя заданными молекулярными массами.

Методом изотермической микрокалориметрии исследована кинетика ОПЦ-сополимеризации *n*-бутилакрилата и стирола при 80°C. Установлено, понижение скорости «живой» радикальной полимеризации по сравнению с классической радикальной полимеризацией из-за протекания специфических ОПЦ-реакций.

Полученные сополимеры характеризуются узким и унимодальным молекулярно-массовым распределением, определенным методом гель-проникающей хроматографии. Показано понижение параметра полидисперсности в 2 раза при ОПЦ-полимеризации по сравнению с классической радикальной полимеризацией.

Таким образом, синтезированные сополимеры *n*-бутилакрилата и стирола методом ОПЦ-радикальной могут быть использованы в качестве прекурсоров звездообразных полимеров, перспективных модифицирующих добавок в полиметилметакрилат.

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090-087-4) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

1. Barner-Kowollik C. Handbook of RAFT Polymerization. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. 2008.
2. Черникова Е.В., Сивцов Е.В. // Высокомолекулярные соединения. 2017, Т.59, №2. с. 93-123.
3. SU 1599387 Способы получения ударопрочного ПММА.
4. US 7605193 PMMA moulding compounds with improved impact resistance.





Магнитореологические жидкости на основе ПДМС линейного и звездообразного строения

Костров С.А.^{1,2}, Тихонов П.А.³, Музафаров А.М.^{2,3}, Крамаренко Е.Ю.^{1,2}

Аспирант, 1 год обучения

*¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

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

*³Институт синтетических полимерных соединений имени Н.С. Ениколопова, Москва,
Россия*

E-mail: sergeykostrov1996@gmail.com

Магнитореологические жидкости (МРЖ) представляют собой композитные материалы, состоящие из магнитных частиц в немагнитной жидкой среде [1]. При помещении данного материала в магнитном поле, магнитные частицы выстраиваются в цепочечные структуры, ориентированные преимущественно вдоль направления магнитного поля. За счет данного изменения структуры могут значительно меняться физические свойства материала, в частности, его механические и вязкоупругие свойства, которые в данной работе характеризуются комплексным динамическим модулем сдвига.

В зависимости от назначения, в качестве жидкости могут использоваться вода, полиэферы, синтетические углеводороды, минеральные или силиконовые масла. В данной работе изучаются магнитореологические жидкости на основе олигомеров ПДМС линейного и звездообразного строения. Преимуществами такого выбора дисперсионной среды является биоинертность ПДМС и повышенная седиментационная стабильность магнитных частиц, диспергированных в олигомерах, по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Похожие исследования были проведены в работе [2], где в качестве дисперсионной среды использовались сверхразветвленные макромолекулы, однако МРЖ на основе регулярных разветвленных макромолекул до сих пор остаются не исследованными.

В данной работе были созданы МРЖ на основе ПДМС линейного и звездообразного строения, содержащие 70, 75 и 80 мас.% микрочастиц карбонильного железа в качестве магнитного наполнителя. Обнаружено, что в то время как чистые ПДМС являются ньютоновскими жидкостями, их магнитные композиты демонстрируют псевдопластичность. Проведено исследование вязкоупругих свойств полученных МРЖ в различных магнитных полях до величины $B=1$ Тл. Значения вязкости и модуля упругости МРЖ в магнитном поле $B=1$ Тл достигают значений $\eta \sim 0.19-0.65$ МПа*с и $G' = 0.4$ МПа соответственно. Относительный рост вязкости и модуля упругости МРЖ на основе звездообразного ПДМС с концентрацией магнитного наполнителя 70 мас.% в магнитном поле превышает 4 порядка величины. В магнитном поле у магнитных композиций возникает предел текучести, который достигает значения $\tau_0 = 70$ кПа при $B=1$ Тл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00340).

Костров Сергей благодарит Фонд развития теоретической физики и математики «БАЗИС»

Литература

1. De Vicente J., Klingenberg D.J., Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: a review: Soft matter. 2011.
2. Vasiliev V.G. et al. Magnetorheological fluids based on a hyperbranched polycarbosilane matrix and iron microparticles: Smart Materials and Structures. 2016.



**Новые термотропные олигоэфирны на основе 4,4'-оксибисбензойной кислоты****Кочемасова Д.В., Каримова Л.К., Ахметшина А.И., Дебердеев Т.Р.***Аспирант**Казанский национальный исследовательский технологический университет,**Институт полимеров, г.Казань, Россия**d_kochemasova@inbox.ru*

Одним из приоритетных направлений полимерной индустрии является создание материалов с улучшенным комплексом свойств для применения в высокотехнологичных отраслях промышленности. Одновременно с этим, в последние десятилетия наблюдается бурное развитие химии и технологии жидкокристаллических (ЖК) полимеров, которые известны как суперконструкционные материалы. Несмотря на то, что отдельные представители ЖК полимеров производятся в промышленных масштабах, исследования в области термотропных полимеров продолжают как в области получения термопластов, так и терморезактивных связующих, с использованием новых мономеров. Согласно литературным данным, 4,4'-оксибисбензойная кислота является мезогеном, содержащим простую эфирную развязку, который эффективно снижает температуру переработки неплавких ароматических полиэфиров [1-3].

В данной работе были синтезированы новые ароматические олигоэфирны на основе 4-гидроксибензойной кислоты, 4,4'-оксибисбензойной кислоты и гидрохинона (образец С1) или бисфенолом А (образец С2). В литературных источниках данные полимеры не рассмотрены.

С помощью ИК-спектроскопии была установлена структура полученных соединений. Об образовании сополиэфиров свидетельствовало смещение полосы поглощения карбоксильной группы мономеров из области 1690-1670 см⁻¹ в область 1740-1700 см⁻¹ (сложноэфирная группа). Характеристическими пиками полученных образцов являлись: 1098 и 1200 см⁻¹ - симметричные и асимметричные колебания колебаниям С-О-С связи, 1503, 1593 - валентные колебания ароматических фрагментов. Характерным отличием сополиэфира С2 является наличие пиков при 1237 и 1277 см⁻¹ обнаруженных в спектре бисфенола А.

Согласно снимкам оптической поляризационной микроскопии у образца С1 наблюдалось ЖК состояние, которое существовало в диапазоне температур 100-200 °С. Сополиэфир С2 самопроизвольно в мезофазу не переходил, однако происходило его упорядочивание в анизотропные фибриллы под действием сдвиговых напряжений.

Также были исследованы поверхностные свойства полученных образцов методом сидячей капли с использованием двух тестовых жидкостей (вода и диодметан). Было установлено, что по сравнению с термотропным полимером Vectra A950 ($\gamma_s=41,3$ мДж/м²), у исследованных полимеров свободная поверхностная энергия принимает более высокие значения в диапазоне 50-52 мДж/м², что, вероятно связано, с наличием простой эфирной связи в полимере. Согласно полученным данным следует ожидать большей работы адгезии (большей прочности) в композиционных материалах, полученных на основе образцов С1 и С2.

Список литературы:

1. Шибает, В.П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее / В.П. Шибает // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. 51. – № 11. – С. 1863 – 1929.
2. McIntyre, J.E. Thermotropic polyesters: Synthesis and properties of poly(chloro-1,4-phenylene terephthalate-co-4,4'-oxybisbenzoate)s / J.E. McIntyre, P.E.P. Maj, S.A. Sills, J.G. Tomka // Polymer. – 1987. - V.28. – I. 11. – P. 1971-1976.
3. Johnson, D.J. Thermotropic polyesters: structure of poly(chloro-1,4- phenylene terephthalate) and its copolymers // D.J. Johnson, I. Karacan, P.E.P. Maj, J.G. Tomka // Polymer. – 1990. - V.31. – I. 10. – P. 1991-1998.





Самоорганизация гребнеобразных сополимеры с восприимчивыми боковыми цепями: компьютерное моделирование

Кравченко В.С., Гумеров Р.А.

Физик 1 категории

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

физический факультет, Москва, Россия

E-mail: kravchenko@polly.phys.msu.ru

Гребнеобразные полимеры являются хорошо известным классом разветвленных макромолекул, в которых короткие боковые цепи привиты к длинной цепи-остову. В случае высокой плотности прививки боковых цепей стерическое отталкивание между ними приводит к увеличению персистентной длины таких полимеров, что уменьшает вероятность зацеплений между отдельными макромолекулами [1]. При этом химический состав боковых цепей может быть различным, и в случае селективного растворителя гребнеобразные полимеры могут агрегировать и, в зависимости от архитектуры и концентрации, формировать как мицеллы с малым агрегационным числом, так и макроскопическую гелеобразную фазу. На сегодняшний день, химическое разнообразие получаемых разветвленных макромолекул велико. Отдельный интерес представляют собой полимеры, у которых боковые цепи являются сополимерами, у которых одна из компонент будет чувствительной к внешним воздействиям (например, к температуре). Можно ожидать, что изменение внешних условий будет приводить к постепенному коллапсу боковых цепей и позволит регулировать самоорганизацию гребнеобразных макромолекул в растворе. Однако данный вопрос остается малоизученным.

Методом диссипативной динамики частиц была изучена самоорганизация в растворах гребнеобразных полимеров, у которых роль остова выполняет гомополимерная цепь сорта С, а роль боковых цепей – случайные сополимеры из сортов А и В. При этом качество растворителя для звеньев сорта В варьировалось от хорошего до плохого. Были изучены как одиночные макромолекулы с различной длиной остова и плотностью прививки боковых цепей, так ансамбль таких полимеров. Результаты показали, что если для одиночного полимера при разных длинах остова наблюдается качественно одна и та же картина (постепенное уменьшение размеров макромолекулы с ухудшением взаимодействия между звеньями сорта В и молекулами растворителя), то в ансамбле длина остова будет играть ключевую роль. А именно для короткой основной цепи в растворах будут наблюдаться только два агрегатных состояния – не агрегирующие полимеры или одиночный агрегат без растворителя внутри (осадок). Кроме того, было показано, что диаграмма состояний для гребнеобразных полимеров с коротким остовом напоминает диаграмму для случайных сополимеров, у которых также есть только две фазы. С другой стороны, при достаточно длинной основной цепи возникает дополнительное агрегационное состояние, которое можно охарактеризовать как гель. В отличие от зоны фазового разделения, гель содержит в себе большое количество частиц растворителя. Таким образом, было продемонстрирована возможность получения различных фаз в растворах чувствительных гребнеобразных сополимеров, что впоследствии может быть использовано для создания полимерных матриц с контролируемой вязкостью.

Авторы выражают благодарность профессорам И.И. Потемкину и С. Papadakis. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-53-12023. Моделирование проводилось на оборудовании центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Guojun Xie, Michael R. Martinez, Mateusz Olszewski, Sergei S. Sheiko, and Krzysztof Matyjaszewski. Molecular Bottlebrushes as Novel Materials // *Biomacromolecules* 2019, №20(1). p. 27–54.



Последовательное гидротиирование и гидросилилирование – новый подход к получению амфифильных силоксановых соединений

Крижановский И.Н.,¹ Анисимов А.А.,¹ Темников М.Н.,¹ Музафаров А.М.^{1,2}

Аспирант, 1-го года

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

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: ilya.krizhanovskiy@mail.ru

Поверхностно-активные вещества на основе силоксанов по некоторым свойствам превосходят органические ПАВ, например, лучше понижают поверхностное натяжение воды, способны стабилизировать эмульсии как в водных, так и в неводных средах.

Основные разновидности структур силоксановых амфифилов, существующие на данный момент, можно разделить на две группы: линейные и разветвлённые. Линейные – структуры типа А–В, А–В–А или В–А–В, в которых А – это полярные группы (например полиэфиры), а В – это силоксановые звенья. Разветвлённые представляют собой линейную или циклическую силоксановую цепь, функционализированную гидрофильными или гидрофобными фрагментами. [1]

В настоящее время активно исследуется влияние пространственной структуры амфифилов на их коллоидно-химические свойства. Например, Гемини-ПАВы, парасульфonatoкаликсарены и т.д. [2]

Нами разработана оригинальная методика гидротиирования соединений с сохранением Si-H связи [3]. Также был отработан подход к их дальнейшему гидросилилированию. Последовательное проведение процессов гидротиирования и гидросилилирования позволяет создавать полифункциональные материалы и амфифилы с настраиваемыми свойствами (Схема 1).



Схема 1. Общая схема получения полифункциональных систем.

Ранее в нашей лаборатории был разработан способ получения стереорегулярных силоксановых макроциклов с функциональными группами [4]. Сочетание этих методик позволяет синтезировать широкий ряд амфифилов с янус-структурой, в которой с разных сторон цикла будут заместители с различной природой.

Литература

1. Ahn D., Dhinojwala A. *Silicone Surface Science* / под ред. M.J. Owen, P.R. Dvornic. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. 23–58 с.
2. Basilio N., Francisco V., Garcia-Rio L. Aggregation of p-sulfonatocalixarene-based amphiphiles and supra-amphiphiles // *Int. J. Mol. Sci.* 2013. Т. 14. № 2. С. 3140–3157.
3. A. Anisimov, M. Temnikov, I. Krizhanovskiy и др. Thiol-ene click reaction with preservation of the Si-H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds // *New Journal of Chemistry*. 2021. В печати.
4. Anisimov A.A. и др. Convenient synthesis of new Si-H and Si-vinyl functionalized stereospecific 8-, 12- and 24-membered cyclosiloxanes // *Macroheterocycles*. 2016. Т. 9. № 4. С. 442–452.

**Пленочные полимерные композиции на основе крахмала****Кудрявцева Т.А.,¹ Попова О.С.²***Младший научный сотрудник*¹*Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М.Литвиненко, Донецк*²*Донецкий национальный университет экономики и торговли**им. М.И.Туган-Барановского, Донецк**E-mail: tkudryavceva19@gmail.com*

Современные экологические проблемы, вызванные долговременным использованием большого объема синтетических пластиков, обуславливают повышенное внимание исследователей к разработкам материалов на основе природных полимеров, в частности, крахмала – дешевого и возобновляемого сырья. Поскольку пленки из нативного крахмала, полученные путем литья, характеризуются низкими физико-механическими свойствами, целесообразным является его комбинация с другими полимерами, сшивающими агентами, пластификаторами и пр.

Авторы [1, 2 и др.] отмечают, что значительное увеличение прочности, гибкости, снижение газопроницаемости пленок на основе крахмала достигается при добавлении карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и пластификатора. Однако, существенным недостатком таких материалов является отсутствие у них устойчивости в водных средах. Действительно, полученные нами при комнатной температуре пленки на основе смеси «кукурузный (или картофельный) крахмал – КМЦ – глицерин» полностью теряли целостность уже через 1 ч выдержки в воде и в физрастворе. Для получения набухающих пленок требовался прогрев образцов по 1 ч последовательно при 40, 60, 80 °С (таблица). С целью повышения доли геля в состав полимерной композиции вводили лимонную кислоту (ЛК). Пленки такого состава, полученные при 25 °С, при погружении в воду (физраствор) набухают и после высушивания вновь приобретают первоначальную форму. Дополнительный прогрев и повышение концентрации ЛК приводит к снижению степени набухания (таблица) вследствие увеличения степени сшивки. Более низкие показатели *DS* в физрастворе обусловлены воздействием соли на гидратацию карбоксильных групп в составе полимерной матрицы.

Таблица. Значения степени набухания (*DS*, %) пленок на основе кукурузного крахмала, КМЦ (80 : 20 мас.%) и глицерина (50 мас.%)

Режим прогрева пленок, по 1 ч при температуре, °С	Содержание ЛК, мас.%	<i>DS</i> после набухания в течение 1 ч	
		в воде	в физрастворе
40, 60	–	полная потеря формы	
40, 60, 80		2390	772
40, 60	3,8	966	594
40, 60, 80		812	466
40, 60	7,0	592	380
40, 60, 80		349	287
40, 60	10,0	458	352
40, 60, 80		255	209

Примечание: содержание ЛК и глицерина дано относительно массы крахмала и КМЦ.

Таким образом, введение в состав композиции ЛК позволяет получать гидрогелевые пленки с различной степенью набухания, сохраняющие целостность во влажных средах.

Литература

1. Kibar E.A.A., Us F. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch-carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films // *Journal of Food Engineering*. 2013, №114. p. 123–131.
2. Tavares K. M., Campos A., Mitsuyuki M. C., Luchesi B. R., Marconcini J. M. Corn and cassava starch with carboxymethyl cellulose films and its mechanical and hydrophobic properties // *Carbohydrate Polymers*. 2019, №223. 115055.





Исследование процесса формирования самоорганизованных многослойных структур хитозана в условиях депротонирования поликатиона с использованием органического и неорганического нейтрализующего агента

Курочкина В.А., Кондукторова А.А., Бабичева Т.С., Шмаков С.Л., Шиповская А.Б.

Студент, 3 курс бакалавриата

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

имени Н.Г. Чернышевского,

Институт химии, Саратов, РФ

E-mail: kurockinavalentina609@gmail.com

В настоящее время возрастает теоретический и практический интерес к многослойным хитозансодержащим структурам, которые могут быть использованы для получения гель-плёнок, капсул и микротрубок для адресной доставки лекарственных веществ. В основе способа получения таких полимерных объектов лежит межфазная реакция полимераналогичного превращения (соль→основание) хитозана, протекающая при взаимодействии его солевой формы с щелочным агентом. Этот процесс сопровождается депротонированием (нейтрализацией) поликатиона с последующим формированием водонерастворимой основной формы хитозана, а также послойным гелеобразованием за счёт образования внутри- и межмолекулярных водородных связей макроцепей, проявления гидрофобных взаимодействий и формирования кристаллитов. При этом взаимодействию реагентов предшествует направленная диффузия ионов или молекул щелочного агента.

Многослойные структуры получали двумя способами [1]. По первому способу в чашку Петри наливали раствор хитозана, в центральную часть поверхности которого наносили раствор триэаноламина, либо NaOH. В результате реакции формировалась гель-плёнка основной формы хитозана с ярко выраженным радиально-периодическим упорядочением. Методом сканирующей электронной микроскопии установлены общие закономерности эволюции морфоструктуры таких гель-плёнок. В радиально-периодических структурах выделяются три участка: первичный интерфейс практически круглой формы, центральные концентрические зоны и периферийные краевые кольца. Применение органического щелочного агента, вместо ранее использовавшегося неорганического [1], приводит к увеличению времени протекания реакции, образованию большего числа колец с более упорядоченной надмолекулярной структурой, размеры которых значительно превышают размеры периодических образований, формирующихся в NaOH.

По второму способу чашку Петри разделяли на два равных отсека, в один из которых помещали раствор хитозана, в другой – такой же объём раствора щелочного агента. После извлечения перегородки начиналась химическая реакция, в результате которой формировалась гель-плёнка, но уже с тангенциальными полосами. Проведение полимераналогичного превращения по данному способу позволило оценить средний коэффициент диффузии ионов щелочного агента в объёме плоского слоя раствора хитозана, а также порядок и константу скорости химической реакции. Были также определены физико-химические параметры и пространственно-временные характеристики массопереноса.

Установлено, что при использовании и неорганического, и органического щелочного агента исследуемый процесс подчиняется классическим закономерностям ионно-обменных реакций, а кинетика образования и соотношение положений периодических структур описываются характерными для явления Лизеганга закономерностями.

Литература

1. Babicheva T.S. et al. Formation of Liesegang Structures under the Conditions of the Spatiotemporal Reaction of Polymer-Analogous Transformation (Salt→ Base) of Chitosan // The Journal of Physical Chemistry B. 2020, Vol. 124, No 41, P. 9255–9266.



Магниточувствительные наноконтейнеры на основе полимерного микрогеля, наполненные доксорубицином

Кусая В.С.,¹ Зоирова З.О.²

Студентка, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: kusaya.vika@yandex.ru

В настоящее время лечение различных тяжелых заболеваний, таких как рак, болезнь Альцгеймера является актуальным направлением в медицине и химии. Многие препараты, которые используются для лечения, рассеиваются, пока достигают нужного органа и тем самым наносят вред здоровым органам и тканям [1]. Для уменьшения воздействия используют адресную доставку лекарственных препаратов.

В данной работе в качестве контейнера для адресной доставки рассматривается магниточувствительный нанокомпозит, полученный по оригинальной методике [2], матрицей которого является гель на основе НИПАМ-ПАК, а в качестве магнитной фазы предлагается использование наночастиц β -FeOОН. Предложенный подход к получению магнитных нанокомпозитов позволяет варьировать содержание магнитной фазы в них в зависимости от условий синтеза. В свою очередь, содержание железа в полученных композитах было определено УФ-спектрофотометрическим методом; установлено, что максимально насыщенный магнитными наночастицами композит содержит 10% вес. ионов Fe^{3+} . С помощью метода ПЭМ в составе композита с максимальным содержанием ионов Fe^{3+} был определен размер неорганических наночастиц, составляющий 8–22 нм. Установлены ферромагнитные свойства наночастиц в составе описываемого композита. Также показано, что полученный магнитный наноконтейнер не является токсичным.

Методом флуориметрии установлено, что исследуемый нанокомпозит способен количественно связывать доксорубицин. Важным свойством полученного тройного нанокомпозита является сохранение лекарством своей активности по отношению к опухолевым клеткам.

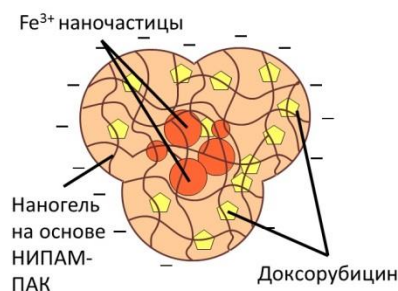


Рисунок 1. Схема наноконтейнера на основе НИПАМ и магнитных наночастиц

Литература

1. Spiridonov, V. V., Panova, I. G., Makarova, L. A., Afanasov, M. I., Zezin, S. B., Sybachin, A. V., & Yaroslavov, A. A. The one-step synthesis of polymer-based magnetic γ -Fe₂O₃/carboxymethyl cellulose nanocomposites. // Carbohydrate polymers. 2017, №177, p. 269-274.
2. Spiridonov, V., Panova, I., Kusaia, V., Makarova, L., Romodina, M., Fedyanin, A., Pozdnyakova, N., Shibaeva, A., Zezin, S., Sybachin, A. and Yaroslavov A. Doxorubicin Loaded Magnetosensitive Water-soluble nanogel based on NIPAM and iron (3+) containing nanoparticles//MacromolecularSymposia,2020, 389(1), 1900072. doi:10.1002/masy.201900072



Влияние амидных производных пиллар[5]арена на формирование устойчивых ассоциатов с поливинилтетразолсодержащими полимерами
Лачугина Н.Р., Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

Студент, 2 курса обучения

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

E-mail: nata.la4ugina@gmail.com

Последние достижения фармацевтической химии связаны с созданием лекарственных препаратов, содержащих тетразольное кольцо в качестве структурного фрагмента [1]. Полимеры на основе поливинилтетразолов (ПВТ) рассматриваются как перспективные носители для формирования систем целевой доставки лекарственных препаратов [2]. Следует отметить, что в водных растворах они не образуют устойчивых наноразмерных агрегатов. Для этих целей применяются многофункциональные макроциклические соединения. На сегодняшний день наиболее перспективными макроциклическими соединениями являются пиллар[n]арены [3].

В данной работе мы сообщаем о формировании наноразмерных ассоциатов поливинилтетразолсодержащих полимеров в присутствии амидных производных пиллар[5]арена. Из анализа данных, полученных с помощью двумерной спектроскопии ЯМР, можно сделать вывод о том, что в процессе ассоциации образуются комплексы включения фрагментов тетразола в полость пиллар[5]арена. Структуры всех полученных продуктов подтверждены комплексом физико-химических методов: одномерной и двумерной спектроскопией ЯМР, ИК-спектроскопией, состав подтвержден данными элементного анализа и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2499.2020.3).

Литература

1. Neochoritis C. G., Zhao T., Dömling A. Tetrazoles via Multicomponent Reactions// Chem. Rev., 2019, №119, p.1970.
2. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. Винилтетразолы. Синтез и свойства// Успехи химии, 2003, Т. 72, № 2, С. 159-182.
3. Шурпик Д. Н., Назарова А. А., Махмутова Л. И., Кижняев В. Н., Стойков И. И. Незаряженные водорастворимые амидные производные пиллар[5]арена: синтез и супрамолекулярная самосборка с тетразолсодержащими полимерами // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 1.с. 97- 104





Исследование влияния неполных нитратов β -циклодекстринов на свойства водных дисперсий полиуретанов
Лезина Е.А.,¹ Карнов С.В.²

Студент, 1 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

²*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

E-mail: evgenija.la@yandex.ru

Неуклонный рост населения планеты приводит к необходимости повышения эффективности функционирования агропромышленного комплекса. В свою очередь, устойчивое развитие сельскохозяйственной деятельности невозможно без использования агрохимии. Все это приводит к загрязнению грунтовых вод и, как следствие, необратимому воздействию на биосферу. Одним из путей смягчения этого антропогенного воздействия является создание малотоксичных вододисперсионных биоразлагаемых полимеров, обеспечивающих пролонгированное действие инкапсулированных в них биологически активных соединений.

Хорошо известно, что циклодекстрины, представляющие собой циклические олигомеры глюкозы, способны образовывать супрамолекулярные комплексы включения типа «хозяин-гость». В частности, они могут образовывать комплексы с широким спектром пестицидов, являющихся неотъемлемой частью современного агропромышленного комплекса, включая инсектициды, фунгициды, гербициды, репелленты и гормоны роста. Для инкапсулирования пестицидов, как правило, используются водорастворимые производные β -циклодекстрина. Таким образом, несмотря на неоспоримое преимущество использования таких супрамолекулярных комплексов, а именно контролируемое высвобождение биологически активных веществ, вследствие хорошей растворимости в воде сохраняется возможность проникновения инкапсулируемых соединений в грунтовые воды. В связи с этим, для сокращения губительного воздействия пестицидов на окружающую среду целесообразно использовать нерастворимые в воде производные β -циклодекстрина, например, неполные нитраты. Следует ожидать, что благодаря наличию в своем составе нитрогрупп эти соединения будут выступать еще и в качестве доноров азота для агрокультур. Кроме того, для обеспечения нахождения биологически активных веществ в зоне их действия, предлагается введение неполных нитратов β -циклодекстрина в состав вододисперсионных полиуретанов. В таком случае, на наш взгляд, инкапсулирование пестицидов будет протекать также с участием микрочастиц полимерной дисперсии.

В рамках настоящей работы были синтезированы водные дисперсии полиуретанов, как содержащие в своем составе неполные нитраты β -циклодекстрина, так и не содержащие β -циклодекстрин. Все полученные дисперсии были проанализированы с использованием метода динамического светорассеяния. Полимерные пленки, полученные из соответствующих водных дисперсий полиуретанов, были проанализированы с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и динамического-механического анализа.

На основании полученных результатов были сделаны выводы о влиянии неполных нитратов β -циклодекстринов как на свойства водных дисперсий полиуретанов, так и на термические и механические характеристики полимерных пленок на их основе.

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





Получение депо-систем на основе полигидроксиалканоатов

Липайкин С.Ю., Дорохин А.С.

Аспирант, 1 курс аспирантуры (лаборатория Биотехнологии новых материалов)

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: LipaikinSJ@gmail.com

Циклические органические пероксиды (ЦОП) – это обширный класс соединений, представители которого обладают существенной биологической активностью по отношению к гельминтам, паразитическим простейшим, грибкам, вирусам и раковым клеткам. В настоящее время разрабатывается множество новых препаратов на основе ЦОП, однако из-за высокой реакционной способности эти соединения могут обладать существенными системными побочными эффектами, для снижения которых разрабатываются системы контролируемого высвобождения и таргетированной доставки данных лекарственных препаратов [1]. Для этих целей могут использоваться полигидроксиалканоаты – сложные полиэфиры оксикарбоновых кислот, характеризующиеся высокой степенью кристалличности, биосовместимостью и относительно медленной биодegradацией [2].

Цель работы – разработка депо-формы пролонгированного действия хлорсодержащего органического пероксида ($C_{17}H_{21}ClO_5$) на основе среднецепочечных полигидроксиалканоатов [3].

Микрочастицы поли-3-гидроксибутирата (ПЗГБ), содержащие органический пероксид, получены методом распылительного высушивания.

Установлено, что средний диаметр микрочастиц равен 2.6 ± 0.1 мкм ($PDI = 0.149$), величина дзета-потенциала составила -39.6 ± 0.4 мВ. Выход активного вещества из микрочастиц в модельную среду (ДМСО) определяли спектрофотометрически на Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis при длине волны 268 нм. Определено, что полный выход препарата из ПГА-матрикса достигается за 216 часов. На основании полученных в кинетическом исследовании данных рассчитана эффективность инкапсулирования пероксида и величина его включения в ПЗГБ-матрикс, которые составили 37.7% и 7.1% соответственно.

По результатам ДСК установлено, что включение пероксида в микрочастицы на основе ПЗГБ приводит к уменьшению температур плавления и кристаллизации составов по сравнению с ненагруженными частицами: $161.3^\circ C$ и $117.4^\circ C$ для микрочастиц, содержащих пероксид, по сравнению с $176^\circ C$ и $123.6^\circ C$ для ненагруженных полимерных частиц.

Полученная депо-система обладает цитотоксическим действием по отношению к раковым клеткам линии HeLa, что подтверждают результаты МТТ-теста.

Литература

1. Vil, V.A., Yaremenko, I.A., Plovaisky, A.I., Terent'ev, A.O. Peroxides with Anthelmintic, Antiprotozoal, Fungicidal and Antiviral Bioactivity: Properties, Synthesis and Reactions // *Molecules*. 2017, №22(11). 1881.
2. Shishatskaya, E.I. Degradation of P(ЗНВ) and P(ЗНВ-co-ЗНВ) in biological media // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 2005, №16(5). p. 643-657.
3. Волова Т.Г., Калачева Г.С. Патент №20511967 – Способ получения полимера β -оксимасяной кислоты. 1996.

Работы проведены с использованием аналитического оборудования, являющегося собственностью Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Образцы органических пероксидов любезно предоставлены к.х.н И.А. Яременко, научным сотрудником Лаборатории исследования гомолитических реакций Института органической химии Н.Д. Зелинского РАН под руководством члена-корреспондента РАН, заместителя директора Института, заведующего лабораторией А.О. Терентьева.



Новые гибридные материалы на основе винилсилоксанов различного строения и тиольного производного силсесквиоксана: синтез и свойства.

Локтева Д.А.^{1,2}, Кононович Ю.Н.², Ханин Д.А.², Темников М.Н.², Музафаров А.М.^{2,3}

Студент, 3 курс

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева

² Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия.

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук, Москва, Россия.

E-mail: lokteva.daria@gmail.com

Создание новых материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками является одной из важнейших задач полимерной химии и материаловедения. Среди материалов нового поколения следует выделить гибридные полимерные системы, сочетающие в себе органическую и неорганическую компоненту на молекулярном уровне [1,2]. Такое сочетание компонентов помогает решать многие проблемы, связанные с совместимостью фрагментов разной природы, а также дает возможность точно регулировать свойства материала. Сочетание винилсилоксанов различного строения с кремнийорганическими тиольными производными приводит к появлению уникальных и ценных свойств в гибриде. Поэтому создание и систематическое изучение материалов такого строения является актуальной и важной задачей.

В данной работе нами рассмотрен метод получения новых сшитых полимеров с различной морфологией путем реакции гидротиирования. В качестве исходных соединений для синтеза были использованы винилсилоксаны как линейного, так и циклического строения, и тиольное производное силсесквиоксана. У полученных материалов были исследованы термические свойства методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также механические свойства на растяжение и сжатие.

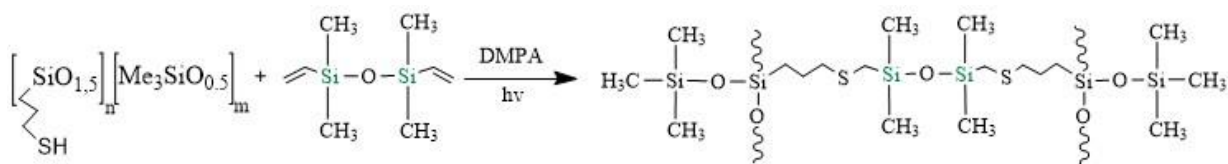


Рисунок 1. Получение материалов на основе тиольного производного силсесквиоксана и винилсилоксана линейного строения.

Литература

1. M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, C. Sanchez, History of organic-inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications // Adv. Funct. Mater. 2018, № 28. 1704158.
2. S.H. Mir, L.A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, A. Khosla, Review—organic-inorganic hybrid functional materials: an integrated platform for applied technologies // J. Electrochem. Soc. 2018, №165. p. 137-315.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (грант №14.W03.31.0018)



**Получение и свойства водорастворимых нанокомпозитов
на основе натриевой соли альгиновой кислоты,
модифицированной ионами Ca^{2+} и Mg^{2+}**

Лукманова А.Р.¹, Антонова Ю.А.², Спиридонов В.В.²

Студент, 1 курс бакалавриата

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: lukmanovaalina@mail.ru

Направленный транспорт и доставка лекарственных препаратов является одним из ключевых этапов терапии различных заболеваний. Основным достоинством направленной доставки является концентрирование лекарственного препарата в необходимом органе или живой ткани, а также устранение рассеивания лекарства по организму. В результате уменьшается доза введенного препарата и устраняются побочные явления от воздействия терапевтических средств на здоровые клетки. Кроме того, контейнеры, способные иммобилизовать лекарственный препарат, должны быть биосовместимыми и биodeградируемыми. Природные макромолекулы на основе альгиновых кислот являются идеальными кандидатами для создания наноконтейнеров для иммобилизации лекарств.

Целью данной работы является синтез и исследование нанокомпозитов на основе альгинатов натрия, модифицированных ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . В ходе экспериментов были получены серии нанокомпозитов с различным содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Изучены их гидродинамические характеристики; установлено, что по мере увеличения содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в составе нанокомпозитов размеры исследуемых частиц резко уменьшаются по сравнению с исходными макромолекулами и закономерно уменьшаются по мере увеличения содержания двухвалентных ионов. Были изучены электрокинетические характеристики нанокомпозитов; показано, что все исследуемые в работе частицы характеризуются отрицательным зарядом, что свидетельствует о их высокой коллоидной устойчивости.





Гиперразветвленные полиэфиры с концевыми триметилсилил- и фосфорилкарбаматными группами

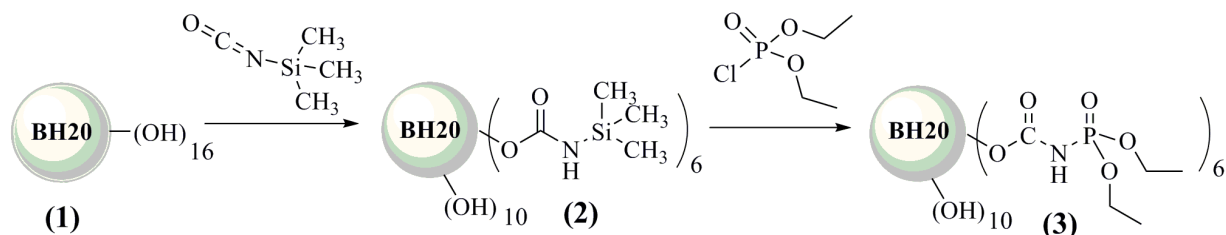
Максимов А.Ф., Жукова А.А., Кутырев Г.А.

Аспирант, 1 курс аспирантуры

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

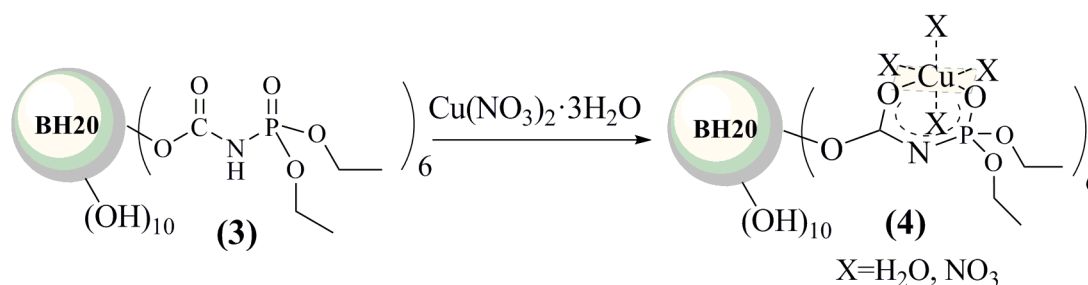
E-mail: maximov1994aleksey1221@yandex.ru

Осуществлен двухстадийный синтез гиперразветвленного полиэфиropолифосфорилкарбамата второй генерации (3). На первой стадии получили аддукт гиперразветвленного полиэфиropлиола BoltornH (1) с триметилсилилизоцианатом, который далее ввели в реакцию с диэтилхлорфосфатом.



Структуру и степень функционализации соединений (2) и (3) определяли методами ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии. По данным ЯМР ^1H спектроскопии установлено, что соединения (2) и (3) содержат 6 триметилсилилкарбаматных (2) и фосфорилкарбаматных (3) групп.

Для оценки комплексообразующих свойств соединения (3), синтезирован комплекс (4) с ионами Cu(II) . В ИК спектре комплекса (4) по сравнению с ИК спектром исходного лиганда (3) наблюдается небольшое смещение и существенное уменьшение интенсивности полос валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ при 1717 см^{-1} и связи $\text{P}=\text{O}$ при 1217 см^{-1} . Наблюдается уменьшение интенсивности и смещение полосы валентных колебаний связи $\text{P}-\text{N}$ в область меньших частот на 10 см^{-1} и связи $\text{P}-\text{O}$ в область больших частот на 12 см^{-1} . Все это свидетельствует об участии атомов кислорода карбонильных и фосфорильных групп в образовании координационных связей с ионами Cu(II) .



Оценена фунгицидная активность соединений (2), (3) и (4) к некоторым штаммам грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Fusarium sporotrichioides*, *Fusarium oxysporum* и *Penicillium griseofulvum*.

Гиперразветвленный полиэфиropолитриметилсилилкарбамат (2) проявляет выраженное антимикотическое действие по отношению штамму *Fusarium oxysporum*. Медный комплекс (4), полученный на основе фосфорсодержащих полиэфиrow, проявляет высокую фунгицидную активность по отношению ко всем штаммам грибов.



**Тройные сополимеры акрилонитрила с акриламидом и алкилакрилатами:
контролируемый синтез и термическое поведение**

Максимов Н.М.,¹ Балашов М.С.², Томс Р.В.²

Студент, 3 курс бакалавриата

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия*

E-mail: nmm33@mail.ru

В последнее время активно разрабатываются новые способы получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон на основе сополимеров акрилонитрила (АН). В промышленности такие сополимеры получают классической радикальной полимеризацией, в результате которой полимеры характеризуются широким молекулярно-массовым распределением (MMP , $M_w/M_n > 2$) и композиционной неоднородностью, что ухудшает свойства конечного углеволокна. Свести к минимуму количество структурных дефектов можно с использованием контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации.

Целью данной работы является контролируемый синтез методом ОПЦ и сравнительное изучение свойств тройных сополимеров АН с акриламидом (АА) и алкилакрилатами, различающимися строением алкильного заместителя в акрилатном сомономере.

Синтез сополимеров проводили при 80°C и 40 мас.% содержании мономеров в смеси с ДМСО, используя в качестве инициатора динитрил азобисизомалеиновой кислоты (ДАК, 5×10^{-4} моль/л) и ОПЦ-агента – дибензилтретиокарбонат (БТК, 10^{-3} моль/л) при постоянном начальном мольном составе мономерной смеси АН : АА : алкилакрилат = 93 : 7 : 3.5. В качестве алкилакрилатов использовали метилакрилат (МА), бутилакрилат (БА), 2-этилгексилакрилат (ЭГА) и лаурилакрилат (ЛА).

В результате работы было показано, что выбранные условия позволяют получить сополимеры с высоким выходом, среднечисловой молекулярной массой $(70 - 100) \times 10^3$ и дисперсностью 1.3-1.5. С ростом конверсии мономеров наблюдается линейный рост ММ сополимеров, что подтверждает реализацию ОПЦ-механизма. Состав тройных сополимеров, содержащих МА, БА и ЭГА практически не изменяется в ходе сополимеризации, а в сополимерах с ЛА наблюдается увеличение содержания АН и понижение содержания алкилакрилата. Это коррелирует с полученными ранее данными для бинарных сополимеров АН – алкилакрилаты. Исследование термического поведения сополимеров методом ДСК в инертной атмосфере и на воздухе показало, что при увеличении содержания алкилакрилата в сополимере процесс циклизации сополимера наблюдается при более высокой температуре и характеризуется менее выраженным экзо-эффектом. Начало экзо-эффекта зависит также от длины алкильного заместителя в алкилакрилате. Увеличение длины алкильного заместителя приводит к смещению термограммы в область высоких температур и понижению экзо-эффекта. В системах с акриламидом наблюдается протекание циклизации по ионному и радикальному механизму. С ростом ММ полимера циклизация протекает в более широком интервале температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-17004).





Амфифильные полимеры N-винилпирролидона для внутриядерной доставки лекарственных средств

Маслак М.А., Нечаева А.М., Штильман М.И., Межуев Я.О., Лусс А.Л.

Маслак Мария Андреевна

Магистр

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, институт проблем устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: MSmariya@rambler.ru

Уже не первое десятилетие проводятся различные исследования в области химии наноразмерных полимерных структур, которые показывают весьма обнадеживающие результаты. Данная работа посвящена получению полимеров бифильного поли-N-винил-2-пирролидона и изучению эффективности и перспектив применения наносистем для доставки физиологически активных веществ внутрь ядра живой клетки.

Ряд амфифильных сополимеров N-винил-2-пирролидона был получен по механизму радикальной полимеризации в присутствии различных представителей алкиламинов и алкилмеркаптанов, которые выступают в качестве передатчиков цепи, а также динитрила азобисизомаляной кислоты в роли иницирующего агента.

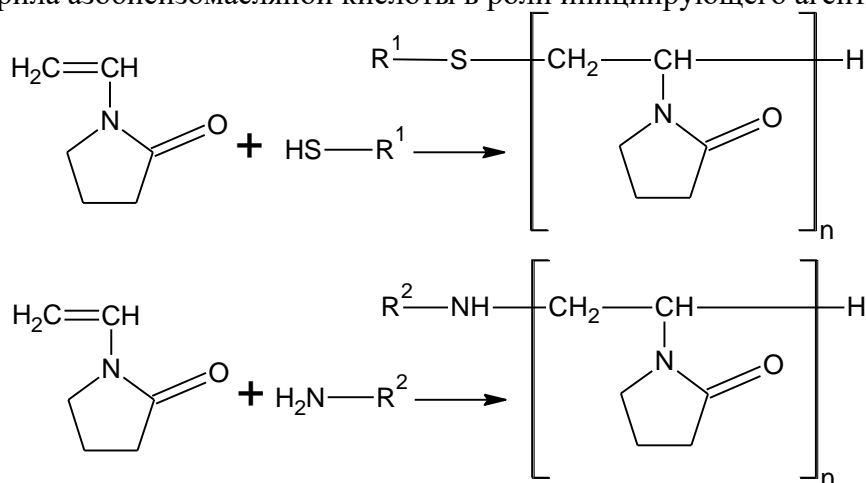


Рис. 1. Схема синтеза амфифильного поли-N-винилпирролидона с концевыми алкиламинной и меркаптогруппой

Полученные сополимеры содержат одну терминальную гидрофобную группу, ковалентно связанную с гидрофильной частью. Строение гидрофобного радикала влияет на возможность образования наноразмерных агрегатов в водной среде.

Свойства и структуру полученных сополимеров исследовали с использованием ^1H и ^{13}C ЯМР, ИК спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Обнаружено, что критические концентрации мицеллообразования (ККМ) зависят не только от строения гидрофобного радикала, но и количества введенного передатчика цепи.

Мицеллоподобные агрегаты исследуемых амфифильных сополимеров, выступающие в качестве носителей лекарств, в сравнении с другими системами доставки обладают определенными преимуществами: варьирование молекулярной массы сополимеров позволяет с легкостью контролировать размер образующихся наночастиц и обеспечивать практически полную растворимость гидрофобных лекарственных препаратов. Биосовместимость, низкая токсичность, стабильность при длительном хранении и некоторые другие характеристики обуславливают эффективность применения исследуемых полимерных наносистем для доставки лекарственных средств.

При финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0004





Контролируемый синтез сополимеров акриловой кислоты и стирола в полярном растворителе под действием сополимерных агентов обратимой передачи цепи

Меденцева Е.И.¹, Минеева К.О.¹

Студентка, 6 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: medentseva.ek@yandex.ru

Управляемый синтез композиционно-однородных сополимеров с узким ММР различного строения – одна из важных задач полимерной химии. Одним из эффективных инструментов для решения этой задачи является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ). Она позволяет получать линейные полимеры градиентного, блок-градиентного строения и более сложных архитектур и не чувствительна к природе функциональных групп в мономерах.

Ранее мы показали, что при полимеризации разнополярных мономеров, например, стирола (Ст) и акриловой кислоты (АК) в условиях ОПЦ-процесса удастся изменять относительную активность мономеров в сополимеризации и соответственно регулировать микроструктуру полимерных цепей, изменяя полярность растворителя и ОПЦ-агента [1]. Наблюдаемый эффект связан с проявлением избирательной сольватации мономеров активным центром. Однако дальное действие данного эффекта в полимеризации оставалось под вопросом.

В этой связи в настоящей работе методом ОПЦ были синтезированы сополимеры стирола и акриловой кислоты разных составов, и они были использованы в качестве полимерных ОПЦ-агентов в сополимеризации Ст и АК в ДМФА. Мольное отношение мономеров в исходной мономерной смеси составляло $[АК]_0/[Ст]_0=10/90, 50/50, 90/10$ %. Сополимеризацию вели при 80°C, концентрациях ДАК и полиОПЦ-агентов 10^{-3} и 6×10^{-3} моль/л, соответственно.

Установлено, что кинетика сополимеризации зависит от состава мономерной смеси и мало зависит от состава полиОПЦ-агента. Анализ молекулярно-массовых характеристик образующихся сополимеров показал, что синтезированные сополимеры эффективны как ОПЦ-агенты и позволяют контролировать ММР продуктов сополимеризации. Состав «выросших» сополимеров также чувствителен к составу исходной мономерной смеси и малочувствителен к составу полиОПЦ-агента.

Таким образом, эффект избирательной сольватации становится менее выраженным при переходе от гомополимерных ОПЦ-агентов к сополимерным. Однако при этом сохраняется возможность задавать микроструктуру цепи, меняя состав начальной мономерной смеси.

Литература

1. Chernikova E.V., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Zotova O.S., Vishnevetsky D.V. Control over the relative reactivities of monomers in RAFT copolymerization of styrene and acrylic acid // RSC Advances. 2018, №26 (8), p. 14300-14310.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90096).





Регулирование микроструктуры амфифильных сополимеров стирола и акриловой кислоты в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи

Минеева К.О., Меденцева Е.И.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: komineyeva@yandex.ru

Большой научный интерес в области высокомолекулярной химии привлекают амфифильные сополимеры сложных архитектур, таких как блочные, градиентные и блок-градиентные. Это связано с их способностью к самоорганизации в структуры более высокого порядка в зависимости от окружающих условий. При этом их свойства различаются в зависимости от микроструктуры (распределения звеньев вдоль полимерной цепи) [1, 2].

В нашей работе поставлена цель исследовать возможности регулирования микроструктуры подобных сополимеров на примере пары стирол/акриловая кислота (Ст/АК). Эта система, как было установлено ранее [2, 3], обладает широким потенциалом для варьирования относительной активности мономеров в сополимеризации и, следовательно, для создания сополимеров с заданной микроструктурой.

В докладе обсуждается влияние полярности растворителя, природы полимерного ОПЦ-агента и его степени полимеризации, а также концентрации ОПЦ-агента на возможности управления микроструктурой полимерной цепи. На примере сополимеров, синтезированных в разных условиях, но имеющих близкий средний состав показано влияние микроструктуры полимерной цепи на физико-химические свойства сополимеров.

Литература

1. C.L.H. Wong, J. Kim, J.M. Torkelson. Breadth of glass transition temperature in styrene/acrylic acid block, random, and gradient copolymers: unusual sequence distribution effects // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 45 (2007), pp. 2842-2849.
2. O. Borisova, L. Billon, M. Zaremski, B. Grassl, Z. Bakaeva, A. Lapp, P. Stepanek and O. V. Borisov. pH-triggered reversible sol-gel transition in aqueous solution of amphiphilic gradient copolymers // *Soft Matter*, 2011, 7, 10824.
3. Chernikova E.V., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Zotova O.S., Vishnevetsky D.V. Control over the relative reactivities of monomers in RAFT copolymerization of styrene and acrylic acid // *RSC Advances*. 2018, №26 (8), p. 14300-14310.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90096).





Иммобилизация цефотаксима в сферогелях альгината кальция с хитозановым покрытием

Миргалеев Г.М., Волкова М.В., Шилова С.В., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.

Студент, 2 курс магистратуры

Казанский национальный исследовательский технологически университет,
факультет технологии полифункциональных материалов, Казань, Россия

E-mail: kombat9713@mail.ru

Актуальным направлением современной биомедицины является разработка новых лекарственных форм и систем направленной доставки лекарственных веществ и биоактивных соединений. Значительное внимание в этой области уделяется полиэлектролитным комплексам, которые могут выполнять функции полимерных носителей, обеспечивая адресную доставку и контролируемое высвобождение лекарственных препаратов. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к полимерным носителям, является их биосовместимость и возможность к биodeградации. Этим требованиям отвечают природные полисахариды, в частности, производные альгиновой кислоты и хитозан.

Цель работы заключалась в получении сферогелей альгината кальция с хитозановым покрытием для иммобилизации лекарственного средства. В работе использовались образцы альгината натрия с $M = 1.08 \times 10^5$ («Molecularmeal») и хитозана с $M = 3.8 \times 10^4$, степенью деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс»). В качестве модельного лекарственного средства применяли цефотаксим - β -лактамный антибиотик III поколения, имеющий в своей структуре карбоксильную и аминотиазольную группы. Для получения сферогелей альгината кальция, модифицированных хитозаном, 2% водный раствор альгината натрия, содержащий цефотаксим, добавляли капельно с помощью шприцевого насоса со скоростью 0,2 мл/мин в раствор хлорида кальция ($C = 0,1$ М), содержащий 2% хитозана. Полученные при заданных условиях сферические частицы имели средний диаметр $2,0 \pm 0,05$ мм и обладали плотной однородной структурой.

Изучение кинетики высвобождения цефотаксима из сферогелей проводили в физиологический раствор в условиях *in vitro*. Полученные кинетические данные показали, что выход антибиотика из частиц альгината кальция происходит за сравнительно небольшой промежуток времени (2-2,5 часа). Модификация поверхности сферогелей альгината кальция аминополисахаридом хитозаном приводит к увеличению толщины слоя, через который диффундируют молекулы лекарственного препарата. Из частиц с хитозановым покрытием цефотаксим высвобождается на 95-100 % за 10-12 часов, что подтверждает значительное снижение скорости выхода антибиотика из модифицированных адсорбционным слоем хитозана альгинатных частиц.

Дополнительной стабилизации образующихся сферогелей способствует, по-видимому, формирование полиэлектролитного комплекса в результате электростатического взаимодействия карбоксильных групп альгината и протонированных аминогрупп хитозана. Комплексообразование полиэлектролитов подтверждали методом ИК-спектроскопии. На спектрах исходных полиэлектролитов присутствуют характерные для полисахаридов полосы поглощения. Для хитозана отмечается наличие полос поглощения в интервале, характерном для амидных групп. Для альгината натрия наблюдаются интенсивные колебания в области валентных колебаний карбоксильных групп. Образование ПЭК подтверждается появлением полосы при 1086 см^{-1} , отнесенной к ионным взаимодействиям между COO^- и NH_3^+ -группами у поверхности гидрогеля.

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность использования сферогелей альгината кальция с хитозановым покрытием для получения пролонгированных форм лекарственного препарата цефотаксима.





Синтез поли(винилиденфторид-со-хлортрифторэтилена) и поли(винилиденфторид-со-трифторэтилен-со-хлортрифторэтилена) с привитыми цепями полиэтилметакрилата

Невельская А.И.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева, Москва, Россия*

²*Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: anevel1997@gmail.com

Поливинилиденфторид (PVDF) и производные от него фторполимеры вызывают большой интерес в связи с широким спектром применений в электронных устройствах [1,2]. PVDF представляет собой наиболее перспективный сегнетоэлектрический гомополимер, который обладает интересными пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Такой полимер имеет пять кристаллических полиморфов называемых α , β , γ , δ , ϵ , где β -фаза наиболее значима, так как только в ней проявляются сегнетоэлектрические свойства [3]. Получить β -фазу довольно сложно, необходимо провести ряд манипуляций, чтобы перевести α -фазу в β -фазу, например, температурный отжиг, полинг или использовать высокие механические деформации.

В связи с этим используют сополимеры и терполимеры, которые по сравнению с PVDF понижают степень кристалличности и температуру фазового перехода Кюри, сохраняют высокие значения спонтанной поляризации. Несмотря на ряд улучшений сополимеры имеют невысокую диэлектрическую проницаемость, высокие значения диэлектрических потерь и необходимость снижения рабочих напряжений, что является не благоприятным для использования в электронных устройствах.

Для расширения области применения и настройки свойств используют сополимеры с привитыми полярными мономерами, так как функциональные группы увеличивают полярность макромолекулы и способствуют увеличению диэлектрической константы, уменьшают спонтанную поляризацию, получают низкие значения остаточной полимеризации.

В этой работе были получены сополимеры на основе $p(\text{VDF-co-CTFE})$ и $p(\text{VDF-co-TiFE-co-CTFE})$ с привитыми цепями полиэтилметакрилата (ПЭМА) посредством Cu(II) фотоиндуцированной обратимо-дезактивационной радикальной полимеризацией (RDRP). Содержание ПЭМА определяли методом ^1H ЯМР, структура привитых сополимеров была подтверждена ИК-спектроскопией. Фазовое поведение, термическая стабильность и диэлектрические свойства полученных пленок с различным содержанием ПЭМА были исследованы методами ДСК и ТГА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-43-04128). Автор выражает благодарность своему научному руководителю Лупоносову Ю.Н.

Литература

1. Chu, B. A Dielectric Polymer with High Electric Energy Density and Fast Discharge Speed. *Science*, 2006, №313(5785), p. 334–336.
2. Wang, S., Li, Q. Design, synthesis and processing of PVDF-based dielectric polymers. *IET Nanodielectrics*, 2018, №1(2), p. 80–91.
3. Ameduri, B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chemical Reviews*, 2009, №109(12), p. 6632–6686.





Стратегия получения блок-сополимеров сочетанием полимеризации с обратимой передачей цепи и клик-реакции

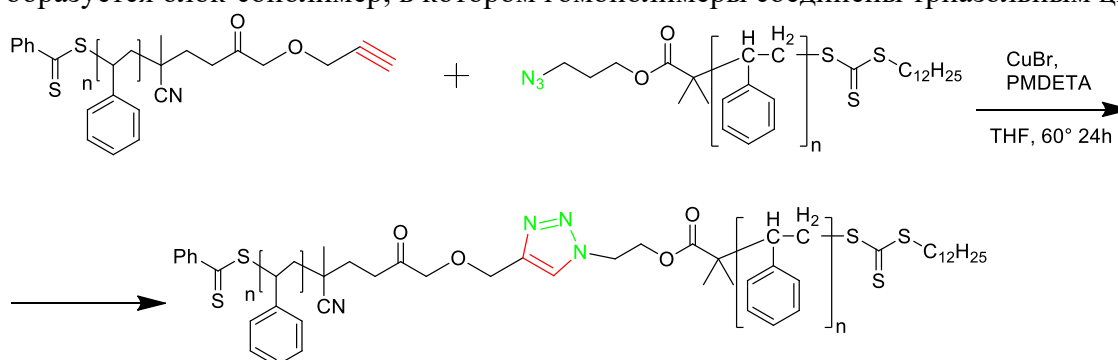
Неумолотов Н.К.

Аспирант 3 года

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

E-mail: neumolotovn@gmail.com

Блок-сополимеры, полученные из мономеров разной функциональности, являются перспективным объектом исследования из-за уникальных свойств этих соединений. В особенности интересны процессы самосборки амфифильных блок-сополимеров. Одним из вариантов синтеза блок-сополимеров является сочетание полимеризации, например, контролируемой радикальной полимеризации, и клик-химии. Данный метод заключается в получении гомополимеров с функциональными концевыми группами, например, с азидной $-N_3$ и алкинильной $-C\equiv CH$, и последующая «клик» реакция алкин-азидного циклоприсоединения двух гомополимеров, в ходе которой образуется блок-сополимер, в котором гомополимеры соединены триазольным циклом:



В настоящей работе в качестве метода контролируемой радикальной полимеризации была выбрана полимеризация с обратимой передачи цепи, поскольку именно этот метод позволяет с относительной легкостью получить полимеры с заданной функциональностью концевых групп, а в качестве мономеров были использованы стирол и 4-винилпиридин. В последующем блок-сополимеры на основе этих мономеров планируется использовать для создания функциональных нанокомпозитов с наночастицами золота.

Реализация этого подхода на практике осложнена рядом трудностей, не характерных для низкомолекулярных клик-реакций: низкой стабильностью алкинильной группы в условиях реакции радикальной полимеризации; чувствительностью к природе растворителя и необходимостью использовать относительно низкие концентрации полимера.

В работе была разработана стратегия синтеза с использованием триметилсилиловой защитной группы; из ряда протестированных растворителей был выбран малополярный толуол, обеспечивающий максимальный выход продукта клик-реакции; были подобраны оптимальные концентрации полимеров и их соотношение.

В результате успешно проведена модельная клик-реакция на примере полистирола с азидной и алкинильной концевыми группами. Методом ГПХ установлено образование продукта с удвоенной молекулярной массой, что подтверждает протекание клик-реакции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00900).



**Синтез и исследование полиуретановых литийпроводящих гель-электролитов****Низамов А.А.¹, Давлетбаева И.М.¹, Баймуратова Г.Р.², Юдина А.В.²,
Ярмоленко О.В.², Сазонов О.О.¹,***Аспирант, 3 курса*¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
институт полимеров, Казань, Россия*²*Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия**E-mail: nizamov564@mail.ru*

В настоящее время литиевые источники тока (ЛИТ) благодаря высокому комплексу своих характеристик перед другими видами электрической энергии нашли широкое применение в портативных устройствах, например, в таких, как мобильные телефоны, ноутбуки, планшеты. Один из основных элементов ЛИТ, определяющих энергоёмкость системы, является электролит [1]. Усовершенствование традиционно используемого жидкого электролита, представляющего собой раствор соли лития в органическом растворителе возможно путем замены его на полимерный гель-электролит (ПГЭ). ПГЭ состоят из полимерной матрицы, пропитанной жидким электролитом и позволяют повысить безопасность и срок службы ЛИТ. В связи с этим актуальным является задача по созданию ПГЭ, проявляющих ионную проводимость, близкую к проводимости жидких электролитов (10^{-3} - 10^{-2} См/см при 20 °С).

Целью данной работы явилось синтез и исследование полиуретанов (АЭФК-ФА-ПУ), полученных на основе модифицированных фталевым ангидридом аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты (АЭФК-ФА) [2] в качестве полимерной матрицы для ПГЭ. Для изучения проводящих свойств по Li^+ полученных полиуретанов сухие образцы были пропитаны жидким электролитом (1М раствор LiBF_4 в γ -бутиролактоне) в течение 1 часа при 40 °С и измерены их импедансы.

Было установлено, что внедрение в разветвлённую структуру аминоэфиров *орто*-фосфорной кислоты ароматического карбоксилсодержащего фрагмента приводит к повышению ионной проводимости АЭФК-ФА-ПУ в сравнении с АЭФК-ПУ более чем в 3 раза. Высокие значения проводимости ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ См/см) наблюдаются при соотношении $[\text{ФА}]:[\text{ТЭА}] = 0.2 \div 0.5$, то есть в области относительно низкого содержания фталевого ангидрида. Повышение ионной проводимости объясняется тем, что в структуре АЭФК-(0.2÷0.5)-ПУ образуются центры макромолекулярной упаковки, которые в результате кооперативного эффекта приводят к значительным изменениям процессов надмолекулярной организации этих полимеров, способствующие увеличению объемов катион-проводящих каналов, а следовательно, и к усилению подвижности ионов Li^+ в полимерной матрице

Литература

1. Баскакова Ю.В., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. Полимерные гель-электролиты для литиевых источников тока // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 4. – С. 367-380.
2. Davletbaeva, I.M. Polyurethane ionomers based on amino ethers of *orto*-phosphoric acid / I. M. Davletbaeva, O.O. Sazonov, A.R. Fazlyev, R.S. Davletbaev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9, No. 32. – P. 18599-18608.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-19-00136.





Полиэлектrolитные комплексы хитозан-фосфат декстран для локальной контролируемой содоставки доксорубина и индометацина

Огородников В.Э.,¹ Соломевич С.О.,¹ Бычковский П.М.²

Младший научный сотрудник

¹*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

²*Учебно-научно-производственное республиканское унитарное предприятие «УНИТЕХПРОМ БГУ», Минск, Беларусь*

E-mail: aharodnikau.u@gmail.com

Полиэлектrolитные комплексы, спонтанно образующиеся при смешивании противоположно заряженных растворов полиэлектrolитов без использования органических растворителей и химически сшивающих агентов, являются отличными кандидатами для использования в качестве носителей лекарственных веществ [1]. Недавние исследования показали, что нестероидный противовоспалительный препарат индометацин может не только снимать боль, воспаление и жар, но и увеличивает внутриклеточную концентрацию противоопухолевого вещества доксорубина, что в конечном итоге приводит к усилению цитотоксичности в опухоли с множественной лекарственной устойчивостью [2]. Целью этой работы было исследовать синтез полиэлектrolитных комплексов хитозан-фосфат декстрана в виде биоразлагаемых гидрогелей и изучить иммобилизацию доксорубина и индометацина для создания пролонгированной системы доставки цитостатика.

На первом этапе работы были получены водорастворимых фосфаты декстрана со среднемассовой молекулярной массой от 60 до 990 кДа и степенью замещения фосфорнокислыми группами от 0,2 до 0,8 на одно глюкопиранозное звено. Далее было изучено комплексообразование между фосфатами декстрана и хитозаном, определено влияние молекулярной массы, степени замещения, структуры, строения и кислотно-основных свойств полисахаридов и условий реакции на выход гель-фракции, состав и физико-химические свойства гидрогелей. Исследование деструктивных превращений полиэлектrolитных комплексов *in vitro* в средах, имитирующих основные жидкости живого организма, в присутствии лизоцима показало возможность полной биодegradации, скорость которой определяется физико-химическими свойствами полученных физических гидрогелей. Стехиометрические полиэлектrolитные комплексы показали хорошую биосовместимость *in vitro*, которая оценивалась на клетках эпителиальной карциномы шейки матки человека, и чувствительность к изменению рН, что делает представленные материалы интересными для биомедицинских приложений.

Были определены закономерности процессов взаимодействия полиэлектrolитных комплексов с доксорубином и индометацином и показана возможность получения физических гидрогелей с более чем 90% степенью инкапсулирования каждого из лекарственных веществ. Высвобождение лекарственных веществ из гидрогелей происходило за счет нефиковской диффузии и составляло от 24,3 до 67,8 % через 96 часов после начала процесса. Таким образом, синтезированные полиэлектrolитные гидрогели могут быть полезны для разработки новых биоматериалов, включая системы пролонгированной доставки противоопухолевых веществ.

Литература

1. Solomevich S.O., Dmitruk E.I., Bychkovsky P.M., Salamevich D.A., Kuchuk S.V., Yurkshtovich T.L. Biodegradable polyelectrolyte complexes of chitosan and partially crosslinked dextran phosphate with potential for biomedical applications // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. №169. P. 500–512.
2. Matsunaga, S., Asano, T., Asano, A. T., Fukunaga, Y. Indomethacin overcomes doxorubicin resistance with inhibiting multi-drug resistance protein 1 (MRP1) // Cancer Chemotherapy and Pharmacology. 2006. №58. P. 348–353.



Влияние условий синтеза на сорбционное поведение таннин-желатиновых гидрогелей

Осетров К.О.¹

Аспирант, 2 курс

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ko_osetrov@itmo.ru

Гидрогелевые материалы находят широкое применение в различных областях деятельности человека. Для медицинского использования такие материалы должны обладать рядом свойств. В случае раневых покрытий основные характеристики - это биосовместимость, прочность и высокая сорбционная емкость.

Таннин-желатиновые гидрогели обладают достаточной прочностью и совместимостью с тканями человека, однако их сорбционные характеристики невелики [1]. Кроме того, таннины проявляют антисептические и противовоспалительные свойства [2], что позволяет подавить микробную активность не желательную при ранениях. В то же время, использованные ранее в процессе синтеза окислительные системы не приводят формированию достаточно гидрофильной структуры из-за большей степени сшивки в результате преобладания образования оснований Шиффа (рис. 1).

В связи с этим предлагается окислительная система на основе перекиси водорода. Цель данной работы: рассмотреть влияние технологических факторов (температура и pH среды) на сорбционное поведение таннин-желатиновых гидрогелей.

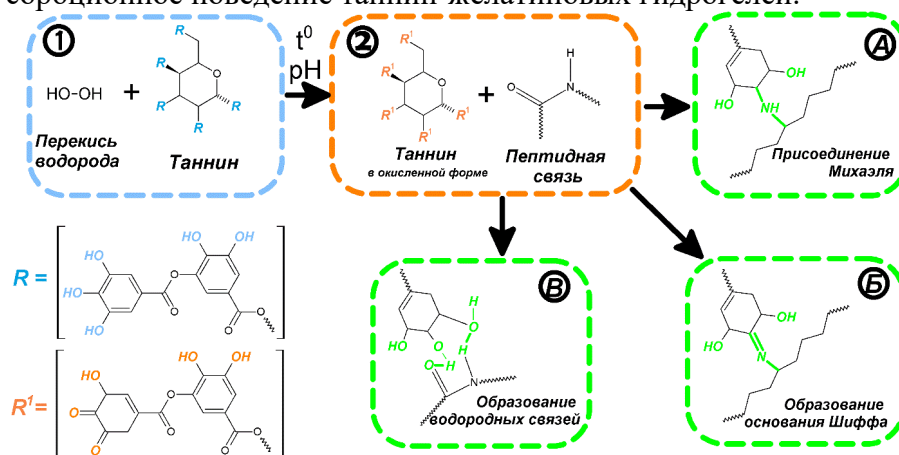


Рисунок 1 – Схема реакций, согласно [3]

В ходе работы было рассмотрено влияние температуры (в интервале 50÷70 °С) и pH реакционной среды (8÷10) в процессе синтеза на сорбционную емкость гидрогелевых материалов. Показано, что максимальное набухание в буферных растворах: щелочном (pH=9) и кислом (pH=5.8), соответственно 30 и 32 г/г, было достигнуто при (pH=8, t⁰=50°C); в дистиллированной воде (pH=7) - 39 г/г при (pH=9, t⁰=60°C).

Примечание: автор выражает благодарность за рецензирование доклада своему научному руководителю д.т.н. Успенской М.В.

Литература

1. Pena C., Caba K., Eceiza A., Ruseckaite R., Mondragon I. Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition // *Bioresource technology*. 2010, V. 101. doi:10.1016/j.biortech.2010.03.112
2. Hupkens P., Voxma H., Dokter J. Tannic acid as a topical agent in burns: historical considerations and implications for new developments // *Burns*. 1995, V. 21, № 1. doi: 10.1016/0305-4179(95)90784-w
3. Zhao X., Ma P., Zhang M., Gou B. Mussel-inspired Injectable Supramolecular and Covalent Bonds Crosslinked Hydrogels with Rapid Self-healing and Recovery via a Facile Approach Under Metal-free Conditions // *Journal of Materials Chemistry B*. 2016, № 4. doi:10.1039/C6TB01776B

**Исследование полимерных пленок силоксанового производного бензоциклобутена****Осипов Р.Ю.^{1,2}***студент, 1 курс магистратуры, инженер-технолог 1 кат*¹*АО «Центральный научно-исследовательский технологический институт
ТЕХНОМАШ», Москва, Россия*²*Российский технологический университет МИРЭА, институт тонких химических
технологий имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: rafael.osipov@inbox.ru*

Полимерные материалы активно используются в электронике в качестве диэлектрических покрытий. Одними из наиболее перспективных полимерных диэлектриков являются производные бензоциклобутена (БЦБ), обладающие низкой диэлектрической проницаемостью $\epsilon=2,65$ в широком интервале частот (1 кГц-20 ГГц), высокой термической стабильностью ($T_{d5\%}=467^\circ\text{C}$), низким влагопоглощением, хорошими механическими характеристиками [1].

Ведутся интенсивные исследования производных БЦБ. Целью данной работы являлось исследование характеристик полимерных пленок на основе 1,3-бис(1,2-дигидробензоциклобутен-4-ил)-1,3-диметил-1,3-дивинилсилоксана (DBDVS) [2].

Пленки были получены методом центрифугирования на оборудовании Model P6712 Programmable Spin Coating System из растворов DBDVS в мезитиле с различной вязкостью. Диапазон скоростей составлял 500-3000 об/мин. После центрифугирования образцы проходили дополнительную термическую обработку при 200-250°C для полимеризации DBDVS.

В таблице 1 представлены данные о толщине пленок в зависимости от вязкости раствора DBDVS, использовавшегося для получения пленки.

Таблица 1 - Толщина пленок в зависимости от вязкости раствора DBDVS, использовавшегося для получения пленки

№	Содержание DBDVS, %	Динамическая Вязкость, мПа*с	Толщины пленок, мкм
1	25,0	30	2-3
2	36,0	415	7-9
3	41,6	>1000	13-15
4	46,0	>1000	24-26

Для измерения диэлектрических параметров методом спекания между 2 поверхностями в инертной атмосфере были получены свободные от подложки образцы полимерных пленок DBDVS толщиной 480-500 мкм и площадью 1,5-2 см². Измерения диэлектрической проницаемости DBDVS проводились на анализаторе импеданса и параметров материалов Agilent E4991A Material Analyzer с использованием измерительной оснастки Agilent 16453A на частоте 1 ГГц. Значение диэлектрической проницаемости ϵ составило 2,34; тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ - 0,0004.

Термическое поведение полимеров изучалось методом термогравиметрического анализа (ТГА), который проводился в динамическом режиме в диапазоне 50-700°C с использованием системы TG50 M3 Mettler Toledo с точностью определения массы образца до 1 мкг. Для полностью сшитого полимера DBDVS значение $T_{d5\%}$ составило 463°C.

Таким образом, исследованный полимер на основе DBDVS является перспективным материалом для формирования диэлектрических покрытий в микроэлектронике

Литература:

1. <http://www.dow.com/cyclotene>
2. Cheng Yu. et al. Hydrolysis and condensation of a benzocyclobutene-functionalized precursor for the synthesis of high performance low-K polymers // RSC advances. – 2017. – Т.7. – С.17768-17768.



**Синтез фосфорилированных бетаинов на основе диметиламина****Осипова Е.В.**

Студент, 5 курс специалитета

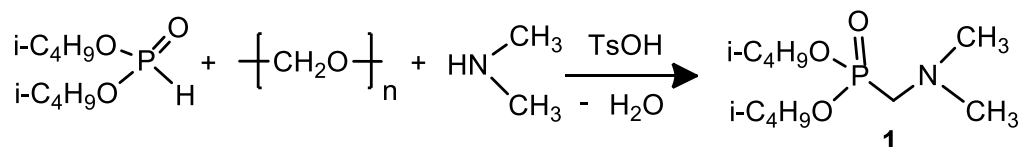
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.

А.М. Бутлерова, Казань, Россия

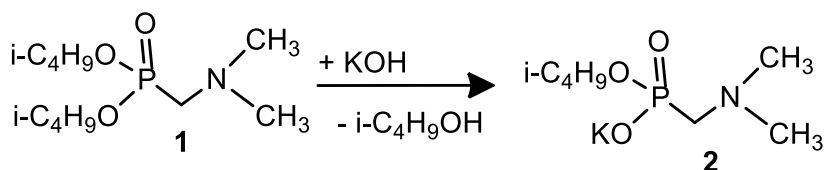
E-mail: lelya.osipova.1997@2inbox.ru

Аминофосфобетаины являются уникальным классом соединений – это производные четвертичных аммониевых солей с одной стороны и алкиламинофосфоновых кислот с другой. Среди них и их производных также найдены соединения, обладающие значительной антибактериальной, канцеростатической, цитотоксической и другой фармакологической активностью, а также препараты, обладающие сильными пестицидными, инсектицидными и гербицидными свойствами [1].

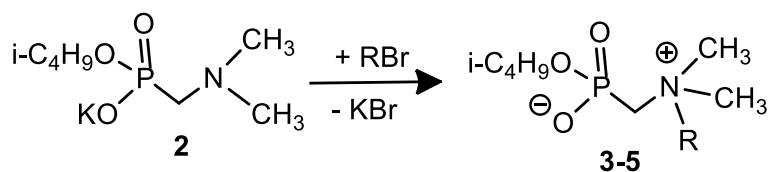
На первой стадии синтеза водный диметиламин с параформом и бензолом, нагревали до растворения параформа, а затем добавляли диизобутилфосфит и продолжали нагревание в течение нескольких часов при 50-60 °С. Полученный продукт (1) выделяли и очищали методом жидкостной экстракции в системе вода/бензол.



На второй стадии синтеза проводили щелочной гидролиз в среде 1,4-диоксана. Полученный продукт (2) очищали с помощью жидкостной экстракции в среде вода/бензол и выделением калиевой соли из водной фазы.



На третьей стадии синтеза провели реакцию кватернизации в среде изопропилового спирта между полученной калиевой солью и алкилбромидами - C₁₂H₂₅Br, C₁₄H₂₉Br, C₁₆H₃₃Br.



Реакционную смесь нагревали при температуре кипения растворителя. В процессе реакции наблюдали выделение бромида калия. Полученные аминофосфобетаины были выделены из реакционной смеси и очищены промывкой петролевым эфиром

Структура полученных соединений подтверждена комбинацией методов ЯМР ³¹P, ¹³C и ¹H, ИК спектроскопии и рентгеноструктурным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90255.

Литература

1. Bureš, F. Quaternary Ammonium Compounds: Simple in Structure, Complex in Application / F. Bureš // Topics in Current Chemistry. – 2019. – Т.377. – Is.3. – №.14. – P.1-212.





Сополимеры акрилонитрила и 1-винилимидазола для расплавных технологий создания ПАН-прекурсора

Осипова Н.И.,¹ Потапова Д.А.², Томс Р.В.²

Аспирант 1 года

*¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

*²МИРЭА - Российский технологический университет,
институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: natosi2008@yandex.ru*

В настоящее время большой научный интерес вызывает получение углеводородных волокон (УВ) на основе сополимеров акрилонитрила. Полиакрилонитрил (ПАН) является традиционным прекурсором для получения УВ; на его основе возможно получение высокомолекулярных и высокопрочных углеводородных волокон, показатели которых заметно превышают характеристики волокон на основе пековых и целлюлозных прекурсоров. Формования волокон на основе сополимеров АН проводят, главным образом, из раствора методом «мокрого» формования. Этот метод является неэкологичным, поскольку требует использования органических растворителей, и экономически невыгодным, т.к. требуются затраты на регенерацию растворителя и очистку осадителя. Альтернативным вариантом может быть формование волокон из расплава, которое уже не требует применения органического растворителя. Однако этот метод накладывает определенные ограничения на химическую структуру полимера и его молекулярно-массовые характеристики, т.к. сополимер должен переходить в вязкотекучее состояние до начала процессов циклизации.

Основываясь на этих начальных условиях, в данной работе предложено использовать 1-винилимидазол в качестве сомономера для получения сополимеров АН, способных к формованию из расплава.

Синтез сополимеров осуществляли двумя способами – классической радикальной полимеризацией и радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. Последняя позволяет осуществлять контролируемый синтез сополимеров с узким ММР, высокой композиционной однородностью, заданной ММ и составом. На первом этапе исследований сополимеризацию осуществляли в растворе ДМСО и варьировали соотношение концентраций мономеров. Изучена кинетика сополимеризации. Разработана методика анализа состава сополимеров. Исследованы молекулярно-массовые характеристики сополимеров. Показано, что с увеличением доли винилимидазола в мономерной смеси наблюдается уширение ММР, что, вероятно, связано с протеканием побочных реакций передачи цепи.

Изучено термическое поведение сополимеров. Показано, что повышение доли винилимидазола в сополимере приводит к сдвигу температуры начала циклизации в область высоких температур.





Исследование влияния водорастворимого мономера на мицеллы поверхностно-активных веществ для задач мицеллярной полимеризации

Оспенников А.С.¹, Артикульный А.П.²

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

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

E-mail: aleks-16-1999@mail.ru

В последнее время изучение червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) привлекло большое внимание из-за их замечательных реологических свойств. Супрамолекулярные цепи ПАВ обладают высокой чувствительностью к внешним факторам из-за природы нековалентных взаимодействий, которые связывают молекулы вместе внутри мицеллы. Однако до настоящего времени изучается в основном реакция червеобразных мицелл на неполярные вещества, например, гидрофобные нерастворимые в воде мономеры. Влияние водорастворимых мономеров изучено гораздо менее подробно. В то же время изучение взаимодействия виниловых мономеров с червеобразными мицеллами является не менее важным вопросом для создания сеток гидрофобно модифицированных полимеров путем эмульсионной сополимеризации.

В данной работе было исследовано действие водорастворимого мономера - акриламида - на мицеллы червеобразного ПАВ с целью дальнейшей полимеризации и получения сеток полиакриламид-ПАВ. Обнаружено, что акриламид по-разному влияет на линейные и разветвленные мицеллы: для линейных мицелл (при низких концентрациях солей) вязкость сразу уменьшается, а для разветвленных мицелл (при высоких концентрациях солей) сначала увеличивается, а затем уменьшается. Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что линейные цилиндрические мицеллы трансформируются в сферические мицеллы, а разветвленные мицеллы - в короткие цилиндрические. Это различие в поведении линейных и разветвленных мицелл связано с разной упаковкой молекул поверхностно-активного вещества из-за экранирования электростатических взаимодействий при изменении концентрации соли. Методом флуоресцентной спектроскопии показано, что часть молекул акриламида встраивается в мицеллы, что вызывает изменения в их структуре. Используя метод динамического светорассеяния обнаружено, что лишь часть молекул акриламида взаимодействует с мицеллами, при этом их большинство находится в водном растворе и не проникает в мицеллы. Определён характерный размер мицелл при высокой концентрации мономера.

Таким образом, показано, что акриламид вызывает разрушение сетки длинных мицелл и их превращение в гораздо более мелкие агрегаты. Это вызвано взаимодействием молекул акриламида с мицеллами, что непосредственно доказано различными методами.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10162).



**Биологическая активность полифенолов Арктических бурых водорослей*****Fucus vesiculosus in vivo*****Паршина А.Э.**

Аспирант, 3 курс

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова,

Высшая школа естественных наук и технологий, Архангельск, Россия

E-mail: a.parshina@narfu.ru

Морские макроводоросли – источник множества биологически активных компонентов, среди которых особое внимание стоит уделить полифенолам (ПФ). Ими в особенности богаты бурые водоросли, в частности, фукусовые виды, такие как *Fucus vesiculosus*. Экстракты полифенолов способствует снижению уровня свободно-радикальных процессов, проявляют антисептическое воздействие, стимулируют механизмы врожденного и адаптивного иммунитета. Новые данные о характере влияния биологически активного природного соединения на клетки, обеспечивающие инициацию и развитие иммунных реакций, выявление механизмов воспроизводимого эффекта и его связей с химическим строением биологически активного вещества позволит пополнить объем информации, необходимой для обоснования единой концепции эффективного использования уникальных по своим свойствам природных биологически активных соединений.

Полифенольный комплекс беломорской бурой водоросли *Fucus vesiculosus* выделен из биомассы экстракцией 70 %-ным ацетоном, содержит до $94,5 \pm 2,3$ % полифенолов (от их содержания в исходном сырье). Экстракт обладает чистотой $84,0 \pm 1,9$ % и антиоксидантной активностью 461 ± 37 мг аскорбиновой кислоты на 1 г экстракта. Суспензию изучаемых субстанций вводили интраперитонеально беспородным белым мышам в 1 мл физиологического раствора с концентрацией ПФ 5 мг/мл. Через 1, 2 и 4 дня получали перитонеальный экссудат, готовили мазки, фиксировали по методу Майн-Грюнвальд и окрашивали по Романовскому-Гимзе.

В условиях *in vivo* установлен механизм взаимодействия полифенолов и клеточных структур. ПФ повышают сорбционные эффекты эритроцитов, эпителиоцитов, нейтрофилов, моноцитов и интенсивность фагоцитоза нейтрофильными гранулоцитами, макрофагами мыши. Бактерицидные фракции активируют адгезию клеток, способствуя их агрегации и формированию клеточных кластеров. Благодаря наличию большого количества активных ОН-групп в молекулах ПФ способны сорбироваться на поверхности клеток, при этом не происходит разрушения клеточных оболочек. Распределение на мембранах наблюдается только для низкомолекулярных частиц, тогда как крупные и плотные частицы свободно располагаются в межклеточном пространстве.

Ввиду сорбирования ПФ на поверхности клеток, повышается их адгезивность друг к другу с формированием крупных конгломератов и кластеров. Выраженное влияние ПФ оказывают на нейтрофильные гранулоциты с увеличением содержания кластеров в 7-7,5 раз по сравнению с контролем. Фоновый уровень образования кластеров лимфоцитами и моноцитами значительно выше, чем у нейтрофилов, а повышение его под влиянием ПФ наблюдали в 4-4,5 раз.

Стоит отметить, что наиболее выраженные эффекты взаимодействия с клеточными структурами были обнаружены для фракции ПФ, обладающих более низкой молекулярной массой (21,4 кДа), более высокой антирадикальной активностью (862 мг аскорб. кислоты на 1 г экстракта) и большим содержанием свободных ОН-групп (44 %).

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 0793- 2020-0005.





Радикальная полимеризация акриламида в водном растворе в присутствии (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия – продукта реакции элементарной серой с диметилфосфатсодержащими ионными жидкостями

Паскал Е.П.,¹ Кривобородов Е.Г.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: kate.nibbler@gmail.ru

Сшитый полиакриламид является одним из самых востребованных и широко используемых полимеров. Интерес к нему вызван его строением, благодаря которому он проявляет гидрофильность, при этом оставаясь неионогенным полимером [1].

Обычно полиакриламидные гели получают сшиванием полиакриламидных цепей N,N-метиленбисакриламидом, в данной работе описан способ получения сшитого полиакриламида без дополнительного введения в реакционную систему сшивающего агента.

Синтез полученного геля протекает без подвода тепла к системе, при атмосферном давлении и всего в 2 стадии (синтез инициатора и синтез самого полимера).

1. С помощью реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой, протекающей по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфат-аниона ионной жидкости получали (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия [2].

2. В концентрированный водный раствор акриламида добавляли (0,3 мл) (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия, перемешивали в течении 15 минут после чего оставляли высушиваться в течении 12 ч.

После промывки метанолом полученного продукта, представляющего собой твердое белое вещество, продукт был охарактеризован с помощью комплекса аналитических методов, включая ¹H NMR, ¹³C NMR, XRD, XRF.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что полимеризация акриламида протекает по радикальному механизму, инициируемому радикалами, образующимися при гидролизе (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия (схема 1).

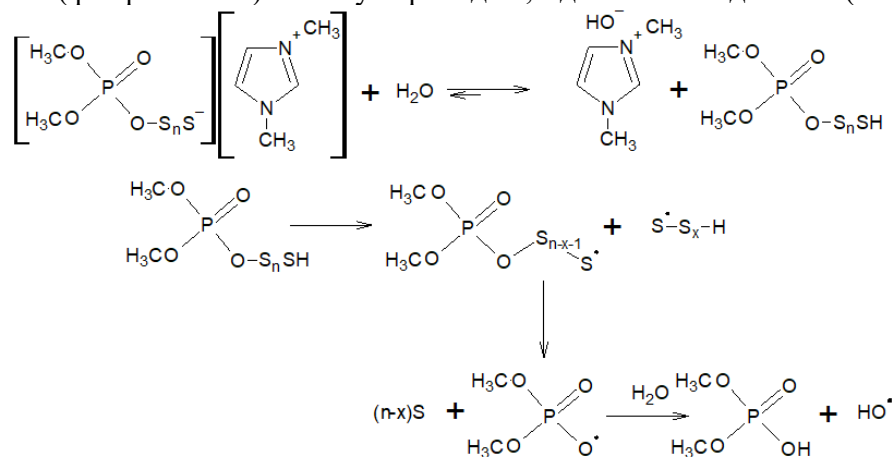


Схема 1. Предполагаемый механизм образования радикалов при добавлении (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в водный раствор акриламида.

Литература

1. В. В. Лопатин, А. А. Аскадский, А. С. Перегудов. Структура и свойства полиакриламидных гелей, применяемых в медицине // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004, №12(46). С. 2079-2090.
2. Tarasova Natalia, Krivoborodov Efrem, Egorova Anna, Zanin Alexey, Glukhov Lev, Toropygin Ilya, Mezhev Yaroslav. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry. 2020, Vol. 92, I. 8, p. 1297-1304.



**Гибридные электромагнитные наноматериалы на основе полидифениламина****Петров В.А.,¹**

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской Академии Наук, Москва, Россия

E-mail: valera_petrov_27.05@mail.ru

Гибридные электромагнитные нанокомпозиты на основе полимеров с системой сопряжения представляют собой материалы нового поколения с широким спектром функциональных характеристик.

В данной работе впервые предложен одностадийный метод синтеза электромагнитных наноматериалов на основе полидифениламина (ПДФА) [1], биметаллических частиц Co-Fe в отсутствие и присутствии одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). При ИК-нагреве прекурсоров из ПДФА, солей Co (II) и Fe (III) в отсутствие и присутствии ОУНТ в инертной атмосфере при $T=450-600^{\circ}\text{C}$ одновременно происходит рост полимерной цепи ПДФА за счет реакции поликонденсации кристаллических олигомеров дифениламина (ДФА), дегидрирование фениленаминовых звеньев с образованием связей $\text{C}=\text{N}$ и восстановление металлов за счет выделяющегося водорода с образованием биметаллических частиц Co-Fe в виде твердого раствора. Метод позволяет, не подвергая полимерную матрицу деструкции, получать магнитные биметаллические частицы прямо в ходе синтеза нанокомпозитов, и тем самым расширить круг магнитных наночастиц, и получать принципиально новые многокомпонентные магнитные и электропроводящие наноматериалы. По данным СЭМ биметаллические частицы Co-Fe имеют размеры 400–900 нм (Co-Fe/ПДФА) и 450–1600 нм (Co-Fe/ОУНТ/ПДФА). Намагниченность насыщения наноматериалов растет с увеличением концентрации как кобальта, так и железа и составляет $M_S = 14.99-31.32$ emu/g (Co-Fe/ПДФА) и $M_S = 29.48-48.84$ emu/g (Co-Fe/ОУНТ/ПДФА). Константа прямоугловности петли гистерезиса составляет $\kappa_n = 0.003-0.011$ (Co-Fe/ПДФА) и $\kappa_n = 0.011-0.018$ (Co-Fe/ОУНТ/ПДФА) (рис. 1).

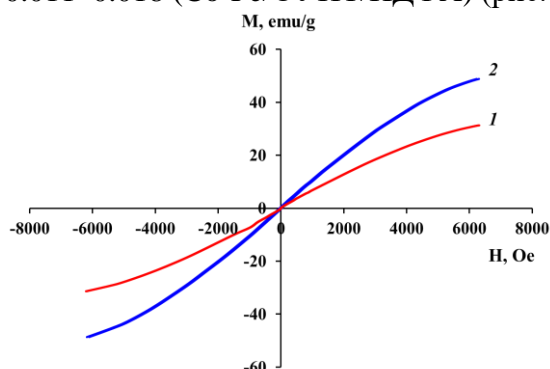


Рис. 1. Намагниченность Co-Fe/ПДФА (1) и Co-Fe/ОУНТ/ПДФА (2).

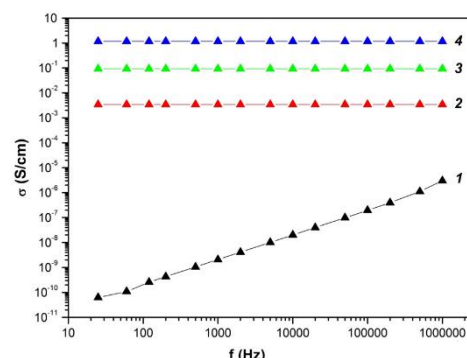


Рис. 2. Электропроводность ПДФА (1), Co-Fe/ПДФА (2) и Co-Fe/ОУНТ/ПДФА при [ОУНТ] = 3 (3) и 10 %масс (4). слабой частотной зависимостью

Нанокомпозиты характеризуются ростом электропроводности наноматериалов происходит за счет присутствия как биметаллических частиц Co-Fe, так и ОУНТ и достигает 3.42×10^{-3} См/см (Co-Fe/ПДФА) и 1.16 См/см (Co-Fe/ОУНТ/ПДФА) (рис. 2). На воздухе наноматериалы Co-Fe/ПДФА и Co-Fe/ОУНТ/ПДФА теряют половину первоначальной массы при 660 и 580 $^{\circ}\text{C}$ соответственно. В инертной среде в нанокомпозитах наблюдается постепенная потеря массы и при 1000 $^{\circ}\text{C}$ остаток составляет 71–77%.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Orlov A.V., Ozkan S.Zh., Bondarenko G.N., Karpacheva G.P. // Polym. Sci. B. 2006. V.48. №1-2. P.5-10.



Термочувствительный биоклей: моделирование.

Петровский В.С.¹

Аспирант, 4 года обучения

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Физический факультет, Москва, Россия

E-mail: vladislavpetrovsky93@gmail.com

Получение медицинского клея является актуальной комплексной проблемой, требующей от клея удовлетворять требованиям биосовместимости, высокой силе адгезии и биоразлагаемости [1]. Кроме того, интересным также является способность управлять свойствами этого клея посредством внешних стимулов. Исследование проводилось как экспериментально, так и с помощью компьютерного моделирования. Данный доклад будет посвящен преимущественно последнему.

Исследуемый клей состоит из двух компонент: блок со-полипептид с последовательностью $(\text{Val-Pro-Gly-Lys-Gly})_n - (\text{Val-Pro-Gly-Val-Gly})_m$ [2] и анионного поверхностно-активного вещества - додецилбензолсульфоната натрия. Моделирование производилось в полноатомном масштабе с явным растворителем.

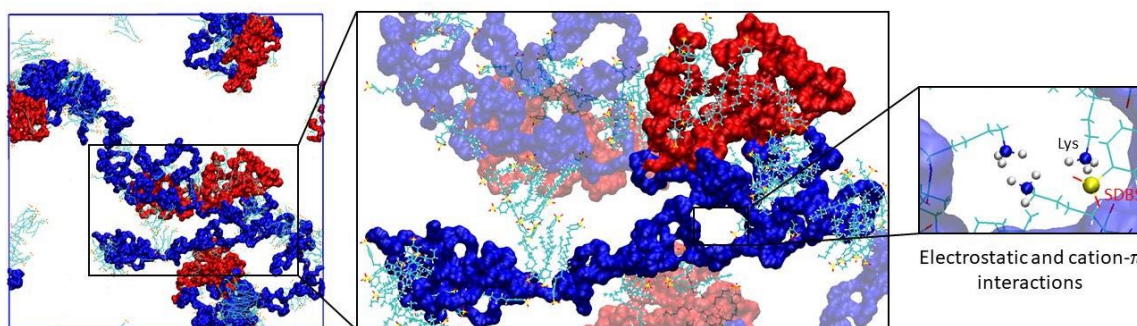


Рисунок 1. Ячейка моделирования с полипептидом V40K72 и ПАВ, сформировавших единый комплекс посредством электростатического взаимодействия.

Показана влияние молекулярного веса полипептида на эффект термочувствительности. Было показано, что наличие НКТР клея обеспечивается взаимодействием заряженного и амфифильного блока, и не возможна в случае наличия только одного блока. Образование более плотных агрегатов при повышении температуры приводит к большей силе адгезии материала.

Литература

1. Li Y. et al. Molecular design principles of Lysine-DOPA wet adhesion. //Nature communications. – 2020. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-8.
2. Varanko A. K., Su J. C., Chilkoti A. Elastin-like polypeptides for biomedical applications. //Annual review of biomedical engineering. – 2020. – Т. 22. – С. 343-369.

Благодарности

Моделирование проводилось при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90121. Также выражаю благодарность моему научному руководителю Игорю Ивановичу Потемкину, и моему коллеге Чхао Ма, выполнившему синтез и экспериментальное изучение клея, из университета Гарварда.



Водорастворимые интерполиэлектrolитные комплексы как компоненты для создания биоцидных систем для пищевой безопасности

Пигарева В. А., Степанова Д.А.

Аспирантка 1-го года

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

E-mail: vla_dislava@mail.ru

Одной из важнейших задач сохранения пищевой безопасности является противодействие развитию патогенных микроорганизмов на участках приготовления, фасовки, транспортировки и хранения пищи. Поликатионы зарекомендовали себя как класс соединений, нашедший широкое применение в качестве компонентов биоцидных композиций. Для придания антибактериальных свойств различным поверхностям необходимо добиться высокой адгезии полимера к обрабатываемому участку, формирования активного слоя, а также необходимо обеспечение долговременного действия. Отдельно стоит отметить важность сохранения антибактериальной активности после различных внешних воздействий на покрытие (свет, влажность, механические повреждения и пр.)

В ходе данной работы была исследована серия поликатионов, различающаяся природой заряженной группы, разветвлённостью строения, а также молекулярной массой. Было обнаружено, что все рассматриваемые поликатионы обладают антибактериальной активностью при первичном нанесении концентрированных растворов на обрабатываемую модельную поверхность. Тем не менее, природа и структура полимерных цепей существенно влияла на их способности к плёнообразованию. Также было обнаружено, что формирующиеся плёнки легко растворяются в воде. Для дополнительной стабилизации плёнок было предложено модифицировать поликатионы противоположно заряженными полиэлектролитами- полианионами. Образующиеся в результате продукты взаимодействия- интерполиэлектrolитные комплексы, обладают как участками со свободными активными поликатионными блоками, так и гидрофобными блоками, обеспечивающими лучшую адгезию к поверхности, а также взаимодействие между частицами комплексов. Методом турбидиметрического титрования нами были установлены предельные составы комплексов поликатион/полианион, обеспечивающие формирование водорастворимых систем в растворах с различным рН и ионной силой. Из водорастворимых комплексов были получены плёнки на поверхности стекла, морфология которых была исследована методом атомно-силовой микроскопии и оптической микроскопии. Было обнаружено, что даже для поликатионов, не склонных к формированию гладких плёнок, модификация полианионом позволяет получать сплошные покрытия.

Таким образом, в ходе работы были подобраны оптимальные составы водорастворимых интерполиэлектrolитных комплексов, позволяющих формировать устойчивые покрытия на стеклянных поверхностях и обладающих антибактериальным действием. Такие комплексы представляют интерес для создания биоцидных композиций для обработки объектов пищевой промышленности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта министерства образования (075-15-2020-775)





Мультилипосомальные рН-чувствительные конструкции на основе производных литохолевой кислоты

Попов Антон Сергеевич

Аспирант химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: tosh.popov@yandex.ru

Повышение эффективности доставки биоактивных веществ к целевым клеткам и органам является ключевой задачей фармакологии. В качестве контейнеров для доставки часто используют липосомы – бислойные липидные везикулы. В настоящее время особое внимание привлекают стимул-чувствительные липосомы, которые способны высвобождать загруженные в них водорастворимые вещества при изменении внешних факторов, таких как рН, температура и т.д. Наибольший интерес представляют именно рН-чувствительные конструкции, ориентированные на высвобождение инкапсулированного вещества при попадании в области с пониженным значением рН, например, в опухоли или места воспалений. Основными проблемами в данном случае являются малая емкость и непродолжительное время хранения липосом.

В данной работе рН-чувствительные липосомы получали, встраивая в липосомальную мембрану молекулярный переключатель нового типа – производное желчной (литохолевой) кислоты (ЛК) с анионными и катионными группами, присоединенными к противоположным концам стероидного ядра. Стероидный каркас позволяет молекулам такого переключателя встраиваться в липидный бислой подобно молекулам холестерина, а катионные и анионные группы придают липосомам положительный или отрицательный заряд в зависимости от рН окружающего раствора. Смена заряда происходит путем вращения молекул переключателя в липидном бислое, при изменении рН внешнего раствора. При вращении переключателя происходит нарушение упаковки ацильных цепей липидных молекул, что приводит к быстрому высвобождению инкапсулированного вещества.

Для повышения эффективности доставки биологически активных веществ предложено иммобилизовать заполненные лекарственным препаратом липосомы на поверхности биodeградируемых коллоидных частиц, что открывает путь к получению многофункциональных лекарственных композиций с учетом особенностей лечения конкретного пациента. В рамках данной работы рН-чувствительные анионные липосомы были электростатически адсорбированы на поверхности микронных частиц из коммерчески доступного катионного полисахарида хитозана. Биodeградируемость липосом и хитозана обеспечивает ферментативную деструкцию мультилипосомальной конструкции и ее выведение из организма после выполнения транспортной функции. Кроме того, присутствие хитозана позволяет липосомам дольше сохранять свою целостность по сравнению с отдельными липосомами, и, следовательно, увеличивает время их хранения.

Описанные выше липосомы представляют интерес не только как «умные» контейнеры для инкапсулирования лекарств, но и представляют собой перспективную модель биологической (клеточной) мембраны со встроенными в нее функциональными элементами – молекулами переключателя, которые можно рассматривать как «мембранные каналы», которые в рабочем состоянии – при нарушении упаковки бислоя – переносят малые ионы и гидрофильные вещества из липосом во внешний раствор.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ проекта 19-03-00314).





Деформационно-прочностные свойства пленок из арабиногалактана, гидроксиэтилцеллюлозы и их смесей

Попырина Т.Н.¹

м.н.с.

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

E-mail: tanjaropyrina@yandex.ru

Одной из главных проблем современного материаловедения является переход к экологически чистым материалам. Особый интерес проявляется к природным полимерам, которые способны разлагаться в естественных условиях на безвредные для окружающей среды вещества. При этом, материалы на основе природных полимеров по своим свойствам могут не уступать синтетическим аналогам. Перспективными в качестве компонентов для создания экологически чистых пленок для пищевой промышленности являются арабиногалактан и гидроксиэтилцеллюлоза – одни из распространенных водорастворимых полисахаридов. Арабиногалактан – полисахарид растительного происхождения с молекулярной массой в диапазоне от 10 до 120 кДа, получаемый из древесины лиственницы, применяется в пищевой, косметической и медицинской промышленности. Однако материалы на его основе обладают низкими деформационно-прочностными характеристиками, что затрудняет применение арабиногалактана в упаковочной промышленности. Эту проблему можно решить смешением арабиногалактана с полимером, имеющим хорошую пленкообразующую способность, например, с гидроксиэтилцеллюлозой – неионогенным простым эфиром целлюлозы.

Цель работы заключалась в оценке влияния соотношения компонентов и метода смешения арабиногалактана (АГ) и гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) на деформационно-прочностные свойства пленок на их основе. В работе использовали ГЭЦ ННР с ММ 1.3×10^6 Да и ГЭЦ L250 с ММ 70 кДа (Ashland, США), а также АГ с ММ 17 кДа (VitaРост, Россия). Для приготовления смесевых пленок использовали 1 мас.% растворы АГ и ГЭЦ в дистиллированной воде. Смешение растворов производили при помощи ультразвуковой (УЗ) обработки (И-10/0.63, ИНЛАБ, Россия) в течение 3 минут при частоте 23 кГц или механическим перемешиванием на верхнеприводной мешалке R50D (ИКА, Германия) при скорости вращения 500 об/мин в течение 10 минут. Пленочные материалы получали методом полива растворов на подложки. Перед проведением деформационно-прочностных испытаний пленочные образцы выдерживали в эксикаторе над насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Деформационно-прочностные свойства пленочных образцов исследовали на разрывной машине AGS-H (Shimadzu, Япония) со скоростью 1 мм/мин. Пленки из АГ теряли сплошность в процессе испарения растворителя. Пленки из ГЭЦ с более высокой ММ (ННР) обладали лучшими механическими характеристиками. Оптимальные характеристики у смесевых пленок наблюдались для соотношения АГ:ГЭЦ 20:80 и 50:50 в пользу ГЭЦ. Сравнение деформационно-прочностных свойств смесевых пленок в зависимости от способа смешения показало, что УЗ-обработка приводит к их снижению в случае применения ГЭЦ ННР, а в случае пленок на основе ГЭЦ L250 УЗ-обработка более эффективна, чем механическое перемешивание.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований к.х.н. Г.П. Гончарук (ИСПМ РАН).



**Нанокomпозиционные материалы на основе полилактида и наночастиц золота****Поцелеев В.В.,¹ Успенский С.А.^{2,3}***Студент, 3 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*ИСПМ РАН, Москва, Россия*³*ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия**E-mail: pocelееv01@yandex.ru*

Фотон-захватная терапия (ФЗТ) наиболее молодое направление в лучевой терапии. Особенностью ФЗТ является возможность локального увеличения поглощенной дозы в опухоли без сопутствующего повышения облучения окружающих нормальных тканей. Это достигается за счет использования специальных препаратов, содержащих элементы с порядковым номером $Z > 52$ (I, Gd, Au, Bi и др.). На сегодняшний день основная проблема фотонзахватной терапии – получение нетоксичных препаратов, обладающих высокими фотон захватными свойствами и способными селективно проникать в опухолевые клетки [1]. Перспективной стратегией получения эффективных мишенных препаратов для ФЗТ является создание препаратов на основе наноматериалов. В состав различных нанокomпозитов могут входить мишенные агенты, например, золото, а также полимерные соединения, повышающие избирательность действия препарата.

Наночастицы золота могут обеспечить более высокую степень радиационного усиления по сравнению с другими радиосенсибилизаторами, такими как йод или гадолиний, с относительной химической активностью в живых организмах.

Полилактид (ПЛ) получил большое распространение во многих фармацевтических и медицинских препаратах, поскольку данный полимер отличается биосовместимостью и биорезорбируемостью. Поэтому ПЛ является прекрасным кандидатом для биомедицинского применения, в частности для системы доставки лекарств.

Цель данного этапа работы – разработка подходов синтеза и инкапсуляции золотых наноразмерных частиц в полилактидной матрице.

В работе исследовали возможность получения композитов на основе ПЛ и наночастиц золота. Синтез золота осуществляли по реакции восстановления тетрахлороаурата(III) водорода (HAuCl_4) цитратом натрия в водных растворах как в присутствии низкомолекулярного ПЛ, так и в пористых пленках ПЛ, полученных по механизму делокализованного крейзинга, как описано в [2].

В работе использовали пленки толщиной 80–85 мкм. Предварительно осуществляли их кристаллизацию в среде этанола при 50°C в течение 30 мин. При этом степень кристалличности ПЛ возросла до 40%, средний размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера, составил порядка 16 нм. Для получения пористых матриц ПЛ одноосную деформацию кристаллических пленок осуществляли в среде этанола при комнатной температуре до степени деформации 80%. В этом случае возникала открыто-пористая структура с объемной пористостью 38 об.% и диаметром пор 10–20 нм. Реакцию получения наночастиц золота в пористых пленках осуществляли с помощью импрегнации или методом противоточной диффузии. Полученные композиционные материалы были исследованы УФ-видимой спектрофотометрией, просвечивающей электронной микроскопией и др. Определены содержание, размер и характер распределения наночастиц золота, синтезированных в присутствии полимера.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант №19-72-30005).

Литература

1. Koryakin S.N. The study of hyaluronic acid compounds for neutron capture and photon activation therapies // Central European Journal of Biology. 2014, №9(10). p. 922-930
2. Trofimchuk E.S. Porous polylactide prepared by the delocalized crazing as a template for nanocomposite materials // Mendeleev Communications. 2020, № 30, p. 171-173.





**Получение хлорсодержащего диенового эластомера посредством
механохимической галоидной модификации, инициированной давлением
набухания**

Правада Е.С.

Аспирант, 1 год обучения, м.н.с.

*Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
лаборатория физико-химии композиций синтетических и природных полимеров, Москва,
Россия*

E-mail: ekaterina.pravada@yandex.ru

Механохимическая галоидная модификация, инициированная давлением набухания, диеновых эластомеров была разработана Андриасяном Ю.О. [1] и является перспективным направлением, позволяющим получать новые модифицированные эластомеры с более широким комплексом свойств. В представленном исследовании был получен хлорсодержащий эластомер на основе каучука общего назначения – 1,4-полиизопрена (СКИ-3), макромолекулы которого имеют схожесть с макромолекулярной структурой производящегося в России хлоропренового каучука. В качестве модификатора был взят предельный хлорсодержащий углеводород (C₃₀H₂₈Cl₂), содержащий ~70% моль Cl, для ускорения модификации в полимерную матрицу вводили технический углерод (ТУ) К-354 [2]. На основе полученного каучука по стандартной рецептуре для СКИ-3 [3] были изготовлены резиновые смеси: РС41 (немодифицированная), РС42 (содержащая ТУ К-354), РС43 (с ТУ К-354 в качестве усилителя) и РС44 (с добавлением MgO для установления вулканизации по металооксидному механизму и ТУ К-354 в качестве усилителя).

Анализ резиновых смесей показал, что технический углерод К-354 не оказывает существенного влияния на процесс расщепления хлорсодержащего модификатора М1; оксид магния ингибирует процесс вулканизации и является антискорчингом; оптимальные температура и время вулканизации для всех образцов были также установлены. Метод ЭПР подтвердил, что галоген присоединился к макромолекуле каучука, а ИК-спектроскопия обнаружила частичную дезактивацию двойной связи и присоединение хлора в α-положении относительно нее. Физико-механические характеристики резин показали небольшое ухудшение свойств. При исследовании набухания резин в неполярных растворителях (нефрасе) было обнаружено ее уменьшение после модификации. При определении стойкости к термоокислительной деструкции - что резины на основе модифицированных каучуков поглощают кислород на 20% меньше чем резины на основе исходного СКИ-3.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что инициирование распада галогенсодержащего модификатора можно осуществить без применения технического углерода (К-354); изучение структуры модифицированного каучука 1,4-полиизопрена (СКИ-3) с применением ИК и ЭПР указывает, что галоген присоединяется к макромолекуле СКИ-3 в α-положении по двойной связи; введение галогена в изопреновый каучук позволяет получать смеси, устойчивые к термоокислительной деструкции и обладающие маслбензостойкостью.

Литература

1. Андриасян Ю.О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации: Дисс. ... д-ра техн. наук. М.: МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, 2004. - 363с.
2. Сухарева К.В. Механохимическая галоидная модификация эластомеров и эластомерных материалов в растворе галогенсодержащего углеводорода: Дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИБХФ РАН им. Н.М. Эмануэля, 2018. - 138 с.
3. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744с.





Изучение агрегационной способности в растворах звездообразных сополимеров с пальмообразной структурой методом компьютерного моделирования

Родичкин И.Д.¹, Гумеров Р.А.¹, Потёмкин И.И.¹

Студент, 2 курс магистратуры

*¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

E-mail: rodi4ckin.ivan@yandex.ru

Амфифильные блок-сополимеры служат эффективными стабилизаторами коллоидных частиц в растворах. В простейшем случае, для этой цели используют линейные диблок-сополимеры ввиду простоты синтеза и малой полидисперсности цепей. Однако, при добавлении сополимеров в раствор процесс адсорбции гидрофобных блоков на поверхность наночастиц сопровождается мицеллообразованием. Это «выключает» часть полимерных цепей из работы, понижает стерическое отталкивание частиц и препятствует их стабилизации. Таким образом, важной задачей является предотвращение образования мицелл в растворе коллоидных частиц. Одно из решений – использование сополимеров с разветвленной топологией, таких как гребне- и звездообразные [1]. Свообразным подклассом таких полимеров являются так называемые «пальмообразные» сополимеры – звездообразные макромолекулы, у которых один луч является гидрофобным и более длинным по сравнению с остальными гидрофильными лучами. Однако, на сегодняшний день исследования, посвященные самоорганизации таких разветвленных сополимеров в селективном растворителе, практически отсутствуют.

Методом диссипативной динамики частиц была изучена агрегационная способность пальмообразных сополимеров в селективном растворителе. Было изучено влияние числа гидрофильных ветвей, длины гидрофобного блока и качества растворителя. В результате были построены фазовые диаграммы равновесных морфологий где было показано, что увеличение числа ветвей приводит к возникновению преимущественно сферических мицелл. Кроме того, было установлено, что увеличение числа ветвей при сохранении общей композиции полимера (соотношения гидрофильных и гидрофобных звеньев) в случае цилиндрических мицелл приводит к утончению и одновременно удлинению агрегатов ввиду увеличения площади покрытия гидрофобного ядра одиночной макромолекулой.

Работа выполнена под научным руководством профессора Потёмкина И.И. и при поддержке гранта РФФИ № 20-53-12036. Моделирование проводилось на суперкомпьютерах Ломоносов и Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского Государственного Университета.

Литература

1. X. Fan, Z. Li, X. J. Loh Recent development of unimolecular micelles as functional materials and applications // Polym. Chem. 2016. Vol. 7, P. 5898–5919.





Изучение процессов самоорганизации в водных растворах амфифильных привитых сополимеров с полидиметилсилоксановой основной и боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина

Родченко С.В.,¹ Миленин С.А.,² Курлыкин М.П.,¹ Теньковцев А.В.,¹ Филиппов А.П.¹

Аспирант, 3 курс аспирантуры

¹ *Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,*

Санкт-Петербург, В.О., Россия

² *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

Цель настоящей работы – анализ самоорганизации в водных растворах термочувствительных цилиндрических щеток на основе полидиметилсилоксана с боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина с плотностью прививки 0.6. Исследованные образцы различались величинами молекулярных масс и степенью гидрофобности (400000 и 720000 г/моль) вследствие разной длины привитых цепей. Исследования были проведены методами рассеяния света и турбидиметрии. Длинные боковые цепи поли-2-изопропил-2-оксазолина образуют плотную гидрофильную оболочку, которая препятствует контактам между основными цепями различных макромолекул, и в растворах образца с длинными привитыми цепями увеличение степени дегидратации при повышении температуры вызывает образование внутримолекулярных водородных связей и компактизацию частиц. В случае образца с короткими боковыми цепями возможно взаимодействие основных гидрофобных цепей, и увеличение степени дегидратации приводит к формированию межмолекулярных водородных связей и агрегации. Нижняя критическая температура растворения для образца с длинными боковыми цепями поли-2-изопропил-2-оксазолина выше, чем для образца с короткими. Следовательно, не молекулярная масса, а внутримолекулярная плотность является решающим фактором, определяющим термочувствительность исследованных привитых сополимеров.

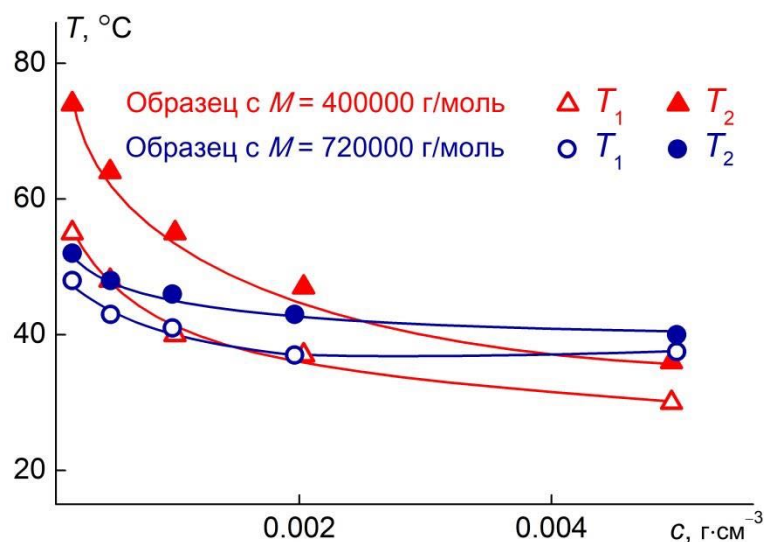


Рисунок 1. Концентрационные зависимости температур начала T_1 и окончания T_2 интервала фазового разделения.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90104.



Синтез и модификация кремнийзамещенных метатезисных полимеров с моно- и бициклическими фрагментами в основной цепи

Руденская В.А.,¹ Жигарев В.А.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹МИРЭА – Российский технологический университет,

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

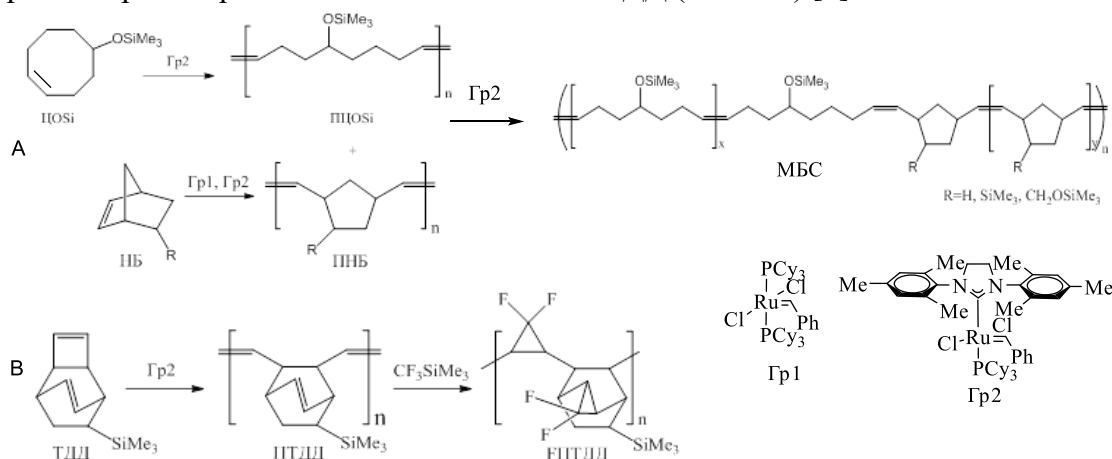
²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,

Москва, Россия

E-mail: viktoriarudenskaya@yandex.ru

Кремнийорганические олигомеры и полимеры находят широкое применение в производстве адгезивов, термостабильных покрытий, мембран и других важных промышленных продуктов. Разработка путей синтеза и получение новых кремнийсодержащих полимеров с целью изучения их физико-химических и прикладных свойств является актуальной задачей.

В настоящей работе по реакции циклораскрывающей метатезисной полимеризации кремнийзамещенных норборненов, циклооктена (ЦОSi) и 7-триметилсилил-трицикло-[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диена (ТДД) получены кремнийсодержащие гомополимеры с моно- и бициклическими фрагментами в основной цепи: полинорборнен (ПНБ), поли(5-триметилсилил-2-норборнен) (ПНБSi), поли(5-триметилсилоксиметил-2-норборнен) (ПНБOSi), поли(5-триметилсилокси-1-октенамер) (ПЦОSi) и поли(7-триметилсилил-трицикло-[4.2.2.0^{2,5}]дека-3,9-диен) (ПТДД), с помощью катализаторов Граббса 1-го (Гр1) и 2-го (Гр2) поколения. Впервые изучена модификация синтезированных полимеров путем межцепного кросс-метатезиса (схема А), а также гем-дифторциклопропанированием двойных связей ПТДД (схема В) [1].



Синтезированы новые кремнийсодержащие гомополимеры и статистические мультиблок-сополимеры (МБС) с блоками разной жесткости и различными кремнийсодержащими заместителями. Полученные полимеры и сополимеры охарактеризованы методами ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si, JMODECHO, NMQC, COSY ЯМР, ГПХ и ДСК. Изучены их термические и газоразделительные свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-33-90158 и 20-03-00703. Выражаем благодарность научному руководителю Грингольц М.Л. за помощь, ценные советы и рекомендации при выполнении работы.

Литература:

1. Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Y.V. // Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2019, №15. p. 218–235.
2. Morontsev A.A., Zhigarev V.A., Nikiforov R.Y., Belov N.A., Gringolts M.L., Finkelshtein E.Sh., Yampolskii Y.P. // European Polymer Journal. 2018, №99. p. 340–349.

Синтез и исследование свойств нового класса амфифильных карбосилановых Янус-дендримеров с использованием природных соединений

Рыжков А.И.,¹ Дроздов Ф.В.,² Черкаев Г.В.,² Музафаров А.М.^{1,2}

Аспирант, 2 год обучения

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

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

E-mail: alexeiruzhkov55@yandex.ru

Дендримеросомы - наноструктурные самоорганизующиеся объекты, построенные из молекул дендронов или дендримеров, стали предметом широкого внимания многих научных групп из-за своих уникальных свойств: самопроизвольной организации, стабильности во времени, однородности по размерам частиц.

Целью работы является получение библиотеки амфифильных карбосилановых дендримеров и изучение процесса их самоорганизации.

В качестве базового вещества для получения Янус-дендримеров был выбран природный терпеноид, лимонен, который представляет собой уникальную платформу, позволяющую формировать как гидрофобные, так и гидрофильные ветви дендронов и затем, впоследствии, соединять их. В работе [1] была показана возможность селективного проведения реакции гидросилилирования лимонена. Доказано, что при проведении гидросилилирования затрагивается только изопренильная двойная связь, в то время как циклогексеновая в реакцию гидросилилирования не вступает. Данный факт позволяет использовать циклогексеновую двойную связь в качестве скрытой функции для дальнейших химических превращений.

В данной работе представлен метод синтеза аллил-функционализированных дендронов различных генераций и их дальнейшая модификация гептаметилтрисилоксаном для формирования гидрофобных дендронов и дисилоксановым производным полиэтиленгликоля для формирования гидрофильных дендронов. Показаны синтетические приемы для соединения частей Янус-дендримера (Рис.1).

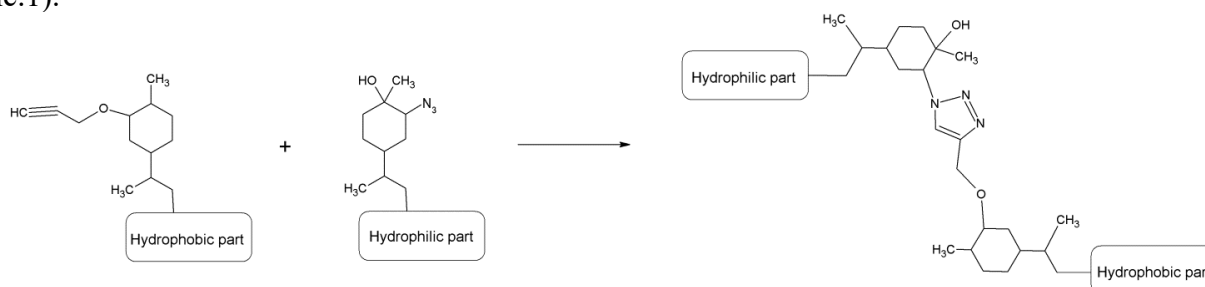


Рис. 1. Общая схема получения карбосилановых Янус-дендримеров на основе лимонена.

Литература

1. Drozdov F.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M. Synthesis of new functional siloxane derivatives of limonene. Part I: Combination of hydrosilylation and hydrothiolation reactions //Journal of Organometallic Chemistry. –2019. –V. 880. –P. 293-299.



Нанокорпускулярные носители фармакологически активных веществ на основе этилцианакрилата.

Серегина Т.С.^{1,2}, Филимонова Е.А.¹, Ивановская Е.В.¹, Деревнин И.А.¹, Лусс А.Л.¹, Дятлов В.А.^{1,3}

Студент, 1 курса магистратуры

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

²ФГБУ «НМИЦ ТО им. Н.Н. Приорова», Москва, Россия

³Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова
МИРЭА — Российского технологического университета, Москва, Россия
E-mail: tatiana.seregina.2016@yandex.ru

В качестве одного из приоритетных направлений развития медицины будущего выступает генная терапия, требующая разработок универсальных систем трансмембранной доставки лекарственных средств и генных материалов через плазмолемму непосредственно внутрь ядра живой клетки. Благодаря исследованиям в данной области было установлено, что для этой цели следует применять самоорганизующиеся нанокорпускулярные гетерогенные системы мицеллярного типа, которые демонстрируют высокую эффективность в опытах на культурах тканей. [1] В отличие от классических водорастворимых полимерных носителей, такие системы обладают способностью проникать внутрь клетки минуя механизмы фаго- и пиноцитоза. В тоже время они обладают существенным недостатком. Они хорошо работают в монокультурах тканей, однако в реальных живых организмах они обладают возможностью обмениваться содержимым с тканями и другими мицеллами до момента попадания внутрь клетки. В данной работе рассматривается способ получения нанокорпускулярных носителей на основе этилцианакрилата, выступающих в роли систем доставки, лишенных этого недостатка.

Для синтеза стенки капсулы в работе использовали поли-2-этилцианакрилат. Выбор полимера обусловлен целым рядом факторов, включая уникальную особенность синтеза этого полимера в водной среде, причем анионной полимеризацией исходного мономера 2-этилцианакрилата. [2] Процесс может быть осуществлен в двухфазных водных системах, образованных несмешивающимися друг с другом растворами водорастворимых полимеров. Образующиеся нанокапсулы не имеют в своем составе ни органической, ни жировой фаз, и могут быть наполнены как водорастворимыми физиологическими активными веществами, так и не растворимыми в воде соединениями. Процесс полимеризации не требует присутствия в системе радикальных, либо перекисных инициаторов, что позволяет инкапсулировать в системе лабильные соединения, включая генный материал.

Полученные нанокапсулы могут иметь многослойную внешнюю стенку, состоящую из твердой основной оболочки и жидкой фосфолипидной мембраны снаружи. Такие капсулы способны осуществлять трансмембранную доставку лекарств и генного материала внутрь клетки, минуя механизм фагоцитоза за счет слияния фосфолипидной оболочки с плазмолеммой клетки по механизму слияния мембран.

Литература

1. Dyatlov V.A., Katz G.A. Small diameter nanocapsules, process for their preparation and application thereof. Int. Application No PCT/IE 94/000001, Int. Publication No WO94/015590, 1994.
2. Rustamov I.R., Dyatlov V.A., Grebeneva T.A., Dyatlov A.V., Zaitsev V.V., Maleev V.I. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution // Journal of Material Chemistry. В. 2014. I 2. P.4310-4317.





Новые металл-содержащие инициаторы полимеризации циклических сложных эфиров на основе N, O, N- и S, N, S-лигандов

Серова В.А.,^{1,2} Манкаев Б.Н.^{1,2}

Аспирант, 1 год обучения

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: valeriia.serova@chemistry.msu.ru

В последнее время были достигнуты большие успехи в области синтеза, производства и всестороннего изучения биоразлагаемых полимеров. Особое положение среди них занимают полимеры на основе циклических сложных эфиров, например, полилактид, полигликолид, поликапролактон. Биоразлагаемые полимеры нашли свое применение в медицине и повседневном бытовом использовании.[1,2]

Наиболее подходящим способом синтеза таких полимеров является полимеризация с раскрытием цикла (ring opening polymerization - ROP), которая проходит в присутствии комплексов металлов. В промышленности в настоящее время в основном используется бисоктаноат олова. Однако данный инициатор относительно малоактивен и токсичен.[3] Следовательно, поиск новых каталитических систем для ROP остается весьма актуальной задачей. В последние несколько лет идет интенсивное исследование комплексов различных металлов (цинка, алюминия, титана, олова и других с полиидентатными лигандами), проявляющих каталитическую активность в ROP.

Структура лиганда имеет решающее влияние на активность комплекса в ROP циклических сложных эфиров и на свойства получаемых полимеров при условии, что металл является активным в таких процессах. Изменяя структуру лиганда, с одной стороны, мы можем управлять эффективным зарядом на атоме металла, с другой стороны, небольшое увеличение стерической нагрузки лиганда обычно приводит к фиксации комплекса в мономерной форме, которая обычно проявляет высокую активность из-за большей доступности каталитического центра для атаки органического мономера. В то же время слишком нагруженные лиганды могут снизить активность комплекса, если они создают трудности для атаки мономера на металлический центр. Поэтому актуально продолжить изучение влияния строения лиганда на геометрию координационного полиэдра атома металла и активность комплекса.

Таким образом, в рамках данной работы были синтезированы новые комплексы металлов на основе стерически затрудненных N, O, N- и S, N, S-лигандов и проведено изучение их каталитической активности как инициаторов полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 20-13-00391).

Литература

1. Asghari, F., Samiei, M., Adibkia, K., Akbarzadeh, A., and Davaran, S. Biodegradable and biocompatible polymers for tissue engineering application: a review // *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2017, №45(2), p. 185–192.
2. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., and Rosa, M. D. Trends in Food Science & Technology // *Food Sci. Technol.* 2008, №19(12), p. 634–643.
3. Platel, R. H., Hodgson, L. M., Williams C. K. Biocompatible Initiators for Lactide Polymerization // *Polymer Reviews*, 2008, №48(1), p. 11–63.
3. Fuchs, M., Schmitz, S., Schäfer P. M. Mononuclear Zinc(II) Schiff Base Complexes as Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of Lactide // *European Polymer Journal*, 2020, №122, 109302.





Термопластичные олефиновые эластомеры как технологичный аналог резины в гидротранспортных системах

Скребнев В.И.

Аспирант, 4 курс

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

E-mail: vladimir.skrebnev@polyplastic.ru

Известно, что стальные пульпопроводы достаточно быстро выходят из строя. Чтобы продлить срок службы пульпопроводов, как правило, применяются армированные резиновые рукава или футерованные термопластичными полиуретанами либо резинами металлические трубы. Однако изготовление резиновых изделий является дорогим и низкопроизводительным процессом, а рыночная стоимость термопластичных полиуретанов довольно высока. Решением проблемы может быть применение полиэтиленовых труб с внутренним соэкструдированным слоем из недорогих термопластичных олефиновых эластомеров, которые зарекомендовали себя как ближайший аналог резин и могут перерабатываться как термопласты. Механизм изнашивания в разных средах различается. Изнашивание гидроабразивным потоком представляется как изнашивание в результате контактно-динамического взаимодействия тел в жидкой среде, при котором механизм разрушения имеет выраженный усталостный характер [1, 2].

Исходя из вышеперечисленных аспектов, тестирование материалов на стойкость к истиранию проводили в условиях гидроабразивного воздействия. Применяли два наиболее распространенных способа:

1. Определение стойкости к истиранию материалов при высокоскоростном воздействии абразивных суспензий на основе требований ISO 15527.

2. Испытание труб на стойкость к истиранию под действием водно-песчаных смесей по ISO 295-3, известный как «Дармштадтский метод».

Вязкоупругие свойства материалов оценивали методом динамического механического анализа (ДМА) согласно ISO 6721-7. Получена зависимость модуля механических потерь от температуры для различных типов термоэластопластов, а также базовых полимеров. Испытания проводили на ротационном вискозиметре в диапазоне температур от минус 100 до плюс 100 °С при частоте колебаний 1 Гц в режиме «torsion».

Было установлено, что материалы, близкие по своим характеристикам к резине, такие как термопластичные вулканизаты (термопластичные эластомеры, полученные методом динамической вулканизации), показали превосходную стойкость к гидроабразивному износу, значительно превышающую стойкость полиэтиленов и стали. Модуль динамических потерь резины (EPDM) и термопластичных вулканизатов, в состав которых входит EPDM, в диапазоне температур 0-100 °С приближается к нулю (условия эксплуатации). Анализ результатов позволил построить зависимость степени истирания образцов от величины модуля механических потерь в диапазоне температур 20-100 °С, которая имеет линейный характер. Полученная корреляция подтверждает предположение об информативности ДМА при выборе материалов для работы в динамическом режиме нагружения. Метод позволяет оценить работоспособность материала в определенном диапазоне температур. Проведенные исследования показали, что термопластичные вулканизаты на основе EPDM можно применять в качестве аналога резин для футеровки пульпопроводов.

Литература

1. Гуммированные детали машин / Н.С. Пенкин, В.Г. Копченков, В.М. Сербин, А.Н. Пенкин; ред. Н.С. Пенкина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 2013. – 245 с.
2. Yongsong Xie. Elastomers and plastics for resisting erosion attack of abrasive/erosive slurries / Yongsong Xie, Jiaren (Jimmy) Jiang, Md. Aminul Islam // Wear. – 2019. -V 426-427. – p. 612-619



Влияние архитектуры макромолекул на свойства термочувствительного поли-2-этил-2-оксазина в водно-солевых растворах

Смирнова А.В., Кирилэ Т.Ю.

Аспирант 3 года обучения

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: av.smirnova536@gmail.com

Исследованы водно-солевые растворы термочувствительных линейного поли-2-этил-2-оксазина (ПЭОЗи) и звездообразных четырёх- (К4А-ПЭОЗи) и восьмилучевого (К8А-ПЭОЗи) поли-2-этил-2-оксазина с каликс[*n*]ареновым ядром (*n* = 4, 8) (Рис. 1). Наличие гидрофобного каликс[*n*]арена, образующего устойчивые комплексы с нерастворимыми в воде лекарственными веществами, делает звездообразные полимеры удобными для использования в качестве наноконтейнеров для адресной доставки лекарств. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных образцов определены методами светорассеяния и вискозиметрии в 2-нитропропане. Для линейного ПЭОЗи получена зависимость Марка-Куна с наклоном типичным для гибкоцепных полимеров $a = 0.68 \pm 0.06$. Процессы самоорганизации изучались методами светорассеяния и турбидиметрии в водно-солевых растворах при вариации концентрации полимера и содержания соли c^* . Определены температуры фазового разделения T_{cp} исследованных полимеров. Установлено влияние числа лучей на термочувствительность. Показано, что при переходе от линейной архитектуры к звездообразной изменяется характер зависимости $T_{cp}(c^*)$ (Рис. 2).

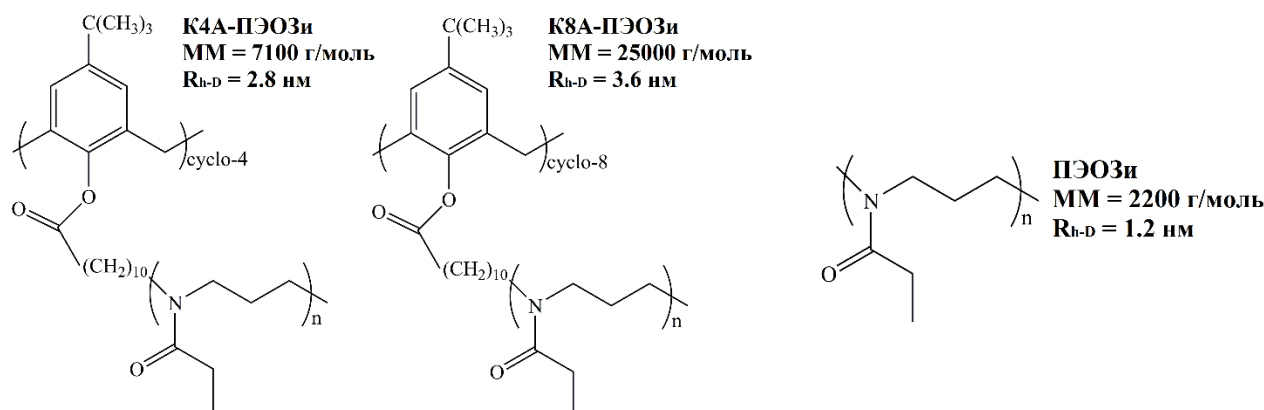


Рис. 1. Структурные формулы исследованных полимеров

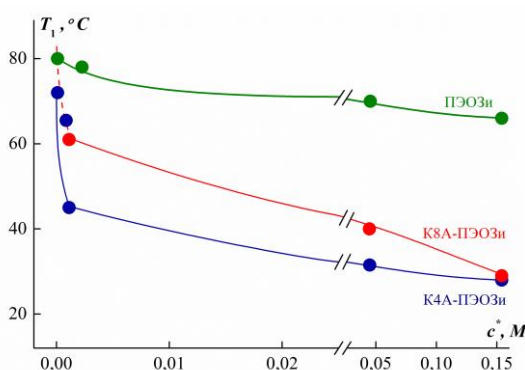


Рис. 2. Зависимость температуры фазового разделения T_{cp} от концентрации NaCl c^* для линейного ПЭОЗи и К4А-ПЭОЗи и К8А-ПЭОЗи при $c = 0.5$ г/дл.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-33-90085_Аспиранты.



Получение и самовосстанавливающая способность новых металлополимеров с 4-фенил-2,2'-бис(2"-терпиридиновыми лигандами

Сорин Е.С.,¹ Баймуратова Р.К.²

Студент, 4 курс специалитета

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

² ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН, пр-т академ. Семенова 1,
142432, г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация

E-mail: sorin_es@mail.ru

Использование самовосстанавливающихся полимеров – один из перспективных способов решения проблем с изнашиванием полимерных изделий, например, в результате механических нагрузок, воздействия окружающей среды. Последние два десятилетия интерес к самовосстанавливающимся полимерам увеличивается в геометрической прогрессии [1]. В данной работе мы сообщаем об успешном одностадийном подходе получения новых металлополимеров, обладающих способностью к самооживлению и демонстрирующих стимул-чувствительные отклики на воздействие внешней среды (температура, изменение pH и др.).

В данной работе были получены и охарактеризованы бифункциональные металлодержащие мономеры (МСМ) двухвалентных металлов [M = Cu(II), Zn(II)] на основе ненасыщенных кислот (малеиновой, β-фенилакриловой, акриловой) и 4-фенил-2,2'-бис(2"-терпиридина. Состав и строение впервые полученных МСМ были подтверждены данными рентгеноструктурного анализа. Установлено, что введение синтезированного 4'-фенил-2,2'-бис(2"-терпиридинового лиганда приводит к мономеризации исходных биядерных комплексов металла.

На основе полученных МСМ свободнорадикальной полимеризацией водного раствора предшественника был получен ряд двойных и тройных сополимеров, содержащих различное соотношение акриловой кислоты (ААс), акриламида (ААм), предсинтезированных сомономеров с терпиридиновым составляющим (МТру). Показано, что полученные новые типы самооживляющих сополимеров проявляют самооживляющие свойства наряду с эффективным сохранением механических свойств. Включение специфического тритопного лиганда, а также использование различных катионов металлов позволяет не только регулировать силу координационных связей, но и свойства получаемого материала. Что немаловажно, в силу природы используемых соединений полученные гидрогели лучше поддаются переработке.

Способность к самовосстановлению металлополимерные гидрогели проявляют, главным образом, за счет реакции комплексообразования между ионами металлов и терпиридиновыми фрагментами цепи, электростатического взаимодействия между карбоксильным анионом и ионами металлов, а также с помощью развитой сети водородных связей между карбоксильными и амидными группами, представляющие собой динамически обратимые связи.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.В. Иванову, к.ф.-м.н Г.В.Шилову, д.х.н. Джардималиевой Г.И., к.ф.-м.н. Лестничей В.А. за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена по теме государственного задания № гос. Регистрации NoAAAA-A19-119041090087-4 и при финансовой поддержке РФФИ и ДНТ в рамках научного проекта № 19-53-45025.

Литература

1. D.G. Bekas, K. Tsirka, D. Baltzis, A.S. Paipetis. Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. //Composites Part B 87 (2016) 92e119.



**Изучение взаимодействия полимерных микрогелей с липидной мембраной:****компьютерное моделирование****Сорокина А.С.,¹ Гумеров Р.А.¹***Аспирантка 2 года обучения*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Физический факультет, Москва, Россия**E-mail: sorokina@polly.phys.msu.ru*

Полимерные микрогели представляют собой набухшую в растворителе полимерную сетку, способную набухать и коллапсировать при изменении внешних условий и при этом сохранять чёткую форму. Таким образом, микрогели объединяют в себе свойства линейных полимерных цепочек и твёрдых коллоидных частиц [1] и наряду с полимерными наночастицами могут служить контейнерами для адресной доставки лекарств [2]. В связи с этим помимо изучения растворения микрогелей в организме важной задачей является исследование взаимодействия со стенками клеток организма и определение параметров прохождения внутрь клетки. В простейшем случае клеточная мембрана может быть представлена в виде модельного липидного бислоя.

В работе методом диссипативной динамики частиц было изучено взаимодействие микрогелей с липидным бислоем. Первоначально были рассмотрены микрогели различной массы, с различной плотностью сшивки и с различной аффинностью к голове липида. Было показано, что адсорбция микрогелей определяется параметром взаимодействия звеньев микрогеля с гидрофильной головой липида, а степень деформации растёт с уменьшением плотности сшивки и массы (числа частиц, формирующих одиночный микрогель). Далее было изучено поведение системы при коллапсе микрогеля, то есть при ухудшении взаимодействия звеньев микрогеля с окружающим растворителем. Было обнаружено, что в случае плотно сшитых микрогелей, а также микрогелей небольшого размера по мере коллапса происходит постепенное оборачивание микрогеля бислоем. Такое оборачивание является начальным этапом эндоцитоза частицы, то есть поглощения клеточной мембраной. В случае слабо сшитых микрогелей и микрогелей большего размера растекание микрогеля по поверхности бислоя препятствует эффективному оборачиванию.

Работа выполнена под научным руководством профессора Потёмкина И.И. и при поддержке грантов РФФИ № 21-73-30013 и РФФИ № 19-03-00472. Моделирование проводилось на суперкомпьютерах Ломоносов и Ломоносов 2 суперкомпьютерного комплекса Московского Государственного Университета.

Литература

1. Plamper, F.A., Richtering W. Functional microgels and microgel systems // Acc. Chem. Res. 2017, vol. 50, p. 131–140.
2. Shen, Z., Loe, D.T., Awino, J.K., Kröger, M., Rouge, J.L., Li, Y. Self-assembly of core-polyethylene glycol-lipid shell (CPLS) nanoparticles and their potential as drug delivery vehicles // Nanoscale. 2016, vol. 8, p. 14821–14835.



**Влияние природы и концентрации раствора электролита на объем полимерного геля****Староверова А.В.***Студентка, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: staroverovan01@yandex.ru*

Полимерные гели (ПГ) представляют собой системы полимер-растворитель, в которых существует пространственная сетка из сшитых полимерных молекул, способных удерживать большое количество растворителя. По другой формулировке: полимерные гели – двухфазные, эластичные, связнодисперсные системы, в которых каждая фаза обладает свойствами раствора, а растворителем является вода. Фаза полимерного раствора (ПР) состоит из полимера, воды и сорбированных полярными группами полимера компонентов из второй фазы – фазы внешнего раствора (ВР), который по своему составу не отличается от раствора снаружи и заполняет в геле объем между гидратированными полимерными цепями. Активности компонентов в фазах полимерных гелей связаны константами распределения.

Гели гидрофильных полимеров следует поделить на два типа: гели на основе полимеров с диссоциирующими полярными группами (гели полиэлектролитов), и гели полимеров с недиссоциирующими полярными группами. Экспериментально установлено и теоретически обосновано, что в ПГ первого типа объем фазы ВР изменяется при замене природы растворенного вещества, но остается постоянным при изменении концентрации раствора этого вещества. Из этого следует что для гелей на основе полиэлектролитов изменение суммарного объема геля связано только с изменением объема фазы ПР, который изменяется в соответствии с изотермой сорбции воды данным полимером (зависимость количества воды, сорбированной полярными группами от ее активности).

Иную картину наблюдают при изучении набухания гелей полимеров с недиссоциирующими полярными группами. Например, изменение объема геля на основе поливинилового спирта (ПВС) также зависит от изменения объема фазы полимерного раствора и описывается изотермой сорбции воды. Однако было установлено, что изменение объема всего ПГ уже не равно изменению объема фазы ПР. Из этого следует, что в гелях на основе ПВС при изменении состава раствора снаружи, изменяется не только объем фазы ПР, но и объем фазы ВР. Согласно гипотезе, которую мы сейчас проверяем, это связано с изменением количества водородных связей между полярными группами соседних цепей, являющихся один из видов сшивок, которые очевидно влияют на объем ПГ.

Цель выполненной работы заключалась в определении количеств и свойств компонентов в ПГ на основе полимеров с недиссоциирующими полярными группами от концентрации и природы растворенного вещества во внешнем растворе. В докладе представлен алгоритм расчета объемов фаз ПР и ВР, а также количеств и активностей компонентов в фазах геля. Показано, что зависимость объема фазы ВР от активности растворителя более сложная чем для фазы ПР, из-за чего она все еще находится в разработке и в докладе не описывается.





Особенности синтеза гомо – и сополимеров акрилонитрила методом ATRP в присутствии азотсодержащих комплексов меди

Стахи С.А.

Аспирант 4 года обучения

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.

Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: s.stakhi@yandex.ru

Сополимеры на основе акрилонитрила применяются в качестве основы текстильных волокон, прочных пластиков, а также представляют интерес в качестве прекурсоров углеродных волокон. На качества и эксплуатационные свойства получаемых сополимеров в значительной степени влияют состава, композиционная однородность, а также молекулярно-массовых характеристики. Одним из известных способов получения полимеров заданного строения с заданными значениям молекулярных масс и, как следствие, необходимыми свойствами является контролируемая радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

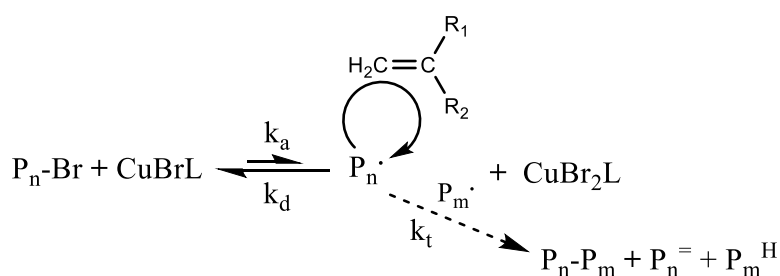


Схема 1. Синтез сополимеров на основе акрилонитрила методом ATRP. R₁: -H, -CH₂COOCH₃. R₂: -CN, -COOCH₃.

Целью данной работы являлось изучение закономерностей протекания контролируемой радикальной гомо- и (со)полимеризации акрилонитрила по механизму с переносом атома (ATRP) с целью получения сополимеров – прекурсоров углеродных волокон. В качестве модифицирующих сомономеров были выбраны метилакрилат, диметилфумарат, диметилмалеат и диметилитаконат. Проведена оценка влияния используемых сомономеров как на кинетику процесса, так и на свойства синтезируемых образцов сополимеров. В качестве катализаторов были рассмотрены комплексы бромида меди (I) и (II), содержащие в своем составе различные азотсодержащие лиганды, отличающиеся донорной способностью. В роли восстанавливающего агента, регенерирующего катализатор, выступала глюкоза. Установлено, что рассмотренные каталитические системы могут быть успешно применены для синтеза данных сополимеров. Полученные результаты свидетельствуют о протекании процесса в соответствии с концепцией контролируемой радикальной полимеризации, равномерно и без автоускорения на высоких степенях конверсии. Показано, что одновременное введение в систему двух лигандов позволяет увеличить выход полимера за установленное время и улучшить степень контроля над процессом. Установлено, что введение указанных сомономеров приводит к снижению скорости процесса по сравнению с гомополимеризацией АН.

Образование сополимеров было подтверждено результатами исследования методом ЯМР-спектроскопии. Введение сомономерных звеньев приводит к равномерному распределению теплового эффекта, возникающего в процессе термической стабилизации ПАН-прекурсора, что должно способствовать получению высокопрочного углеродного волокна на его основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-43-520016).





Влияние дисперсности технического углерода для разработки морозостойких резин на основе эписхлоргидринового каучука, модифицированных углеродными нанотрубками

Степанова В.Д.,¹ Тимофеева Е.Н.,² Петрова Н.Н.³

*¹: студент, ²: старший преподаватель, ³: профессор-заведующий
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
институт естественных наук, г. Якутск, Россия*

E-mail: vistep97@mail.ru

В настоящее время в целях повышения эксплуатационных характеристик резиновых деталей уплотнительного назначения совершенствуют рецептуры резиновых смесей. Резины модифицируют органическими и неорганическими наполнителями [1,2], например углеродными нанотрубками. В работе исследовано влияние углеродных нанотрубок на резины на основе эписхлоргидринового каучука (ЭПХГ) марки HYDRINT6000 с разными марками технического углерода K354, N550, N803. В ходе модификации резин углеродными нанотрубками наблюдается улучшение их эксплуатационных свойств.

В качестве эластомерной матрицы был выбран эписхлоргидриновый каучук (ЭПХГ) марки HYDRIN T6000. Данная марка ЭПХГ занимает особое положение в ряду топливо- и термостойких каучуков специального назначения, область температурной эксплуатации: от -60°C до +135°C [3].

Наполнителем являются одностенные углеродные нанотрубки под торговой маркой TUBALL российской компании OCSiAl. Для эффективного использования нанонаполнителей в составе полимерных материалов после их длительного хранения проведено ультразвуковая обработка нанотрубок в ультразвуковой ванне в течении 1 минуты.

Установлено положительное влияние ультразвуковой активации УНТ для всех разработанных резин на основе ЭПХГ каучука, что подтверждается улучшением основных эксплуатационных свойств, по сравнению с ведением не активированных УНТ.

Анализ влияния различных марок ТУ на свойства резин на основе ЭПХГ каучука показало, что УНТ эффективно использовать с мало дисперсной маркой ТУ 803.

Проведенные исследования показали, что по мере увеличения содержания УНТ прочностные показатели имеют тенденции к увеличению, однако относительное удлинение падает.

Износостойкость полученных резин увеличивается и возрастает морозостойкость, т.е. можно предположить, что разработанные резины будут надежно эксплуатироваться в условиях Крайнего Севера.

Литература:

1. Иванова С. Ф., Петрова Н.Н. Модификация резин на основе каучуков специального назначения гидролизатом коллагена/ С. Ф. Иванова, Н.Н. Петрова // VIII Всероссийская конференция «Каучук и резина – 2018: традиции и новации». Москва – 2018. С. 55-56
2. Мухин В. В., Петрова Н. Н. Климатическое старение резин на основе эписхлоргидринового каучука в нефти при низких температурах / В. В. Мухин, Н. Н. Петрова // Вестник СВФУ. – 2017. – №6(62). – С. 59- 66. – Библиогр.: с 65 (14 назв.)
3. . <http://www.zeon.eu/eco-hydrin.html>





Структура и механические свойства плёнок из композитов карбоксиметилцеллюлоза/маггемит

Сяо Ц., Пизгарёва В.А.

Магистрант 2-го года

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

E-mail: xiaojinhao@yandex.ru

Композиционные материалы на основе наночастиц оксида железа обладают бактерицидными свойствами. Покрытия из таких материалов представляют интерес для обработки поверхностей помещений, мебели, оборудования и технической спецодежды в сферах с высокими санитарными требованиями, такими как медицинские учреждения или объекты производства пищи. Для создания таких материалов на основе полимеров необходимо получить наночастицы, равномерно распределённые в матрице, обладающей высокой адгезией к обрабатываемым поверхностям.

В данной работе были получены и исследованы композиционные материалы на основе наночастиц оксида железа- маггемита и карбоксиметилцеллюлозы. Для этого был осуществлён синтез наночастиц в растворе путём восстановления соли железа Fe(2+) гипофоситом натрия с последующим окислением продукта восстановления кислородом воздуха в присутствии полимерной матрицы. Известно, что такой способ синтеза приводит к получению специфического оксида железа (III) – маггемита без примесей других оксидных форм железа. Доля наночастиц в композитах варьировалась от 0.05 до 1.0 по соотношению [Fe]/[COOH]. Методами УФ-спектроскопии, динамического светорассеяния и лазерного микроэлектрофореза были изучены композиционный состав и физико-химические характеристики комплексов. Было установлено, что независимо от доли железа в нанокompозите, комплексы обладают отрицательным поверхностным зарядом и устойчивостью к агрегации. Путём нанесения водных растворов на подложку из полистирола были получены плёнки из нанокompозитов всех исследованных составов. Оказалось, что влажность в помещении играет ключевую роль в процессе формирования сплошной бездефектной плёнки. При влажности менее 20% формировались хрупкие плёнки. Механические свойства плёнок, полученных при большей влажности были исследованы на разрывной машине. Были установлены разрывные напряжения, пределы вынужденной эластичности и разрывные удлинения плёнок. Были установлены оптимальные составы композитов для получения плёнок с повышенной механической прочностью. Также было установлено, что плёнки всех исследованных составов обладают высокой гигроскопичностью и высокой растворимостью в воде. Для придания им дополнительной гидрофобности был использован подход с модификацией нанокompозитов противоположно заряженным полиэлектролитом- поликатионом. Введения в систему полидиаллилдиметиламмоний хлорида позволило повысить устойчивость плёнок к растворению в воде.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта министерства образования (075-15-2020-775)





Исследование свойств эластомеров на основе изопренового и бутадиен-нитрильного каучуков

Тапьев С.А.¹, Охлопкова А.А.¹, Дьяконов А.А.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

¹ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет», Якутск, Республика Саха (Якутия), Россия

²Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, Якутск, Республика Саха (Якутия), Россия

E-mail: tapuev97@mail.ru

Основными причинами поломок автотехники в зимний период эксплуатации является выход из строя резинотехнических изделий по причине низкой морозостойкости в сочетании с низкой агрессивностойкостью к углеводородным средам. В связи с этим целью данной работы является исследование соотношения агрессивностойкого бутадиен-нитрильного каучука и морозостойкого изопренового каучука в резиновой смеси на свойства эластомеров.

Согласно литературному обзору [1], повышенной агрессивностойкостью к углеводородным средам обладают резиновые смеси на основе фторкаучуков, эпихлоргидринового, бутадиен-нитрильного и поливинилхлоридного каучуков. Повышенной морозостойкостью [2] обладают эластомеры на основе силоксановых, бутадиеновых и изопреновых каучуков.

Для исследования свойств эластомеров на основе комбинации каучуков рассматривались сочетания бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 с изопреновым каучуком марки СКИ-3. Резиновые смеси изготавливались на резиносмесителе Vrabender при начальной температуре смешения 40 °С. Рецептuru резиновой смеси: каучуки СКИ-3 (0, 20, 40, 60, 80, 100 мас.ч.) и БНКС-18 (100, 80, 60, 40, 20, 0 мас.ч.) соответственно; стеариновая кислота (2 мас.ч.); каптакс (1,5 мас.ч.); дифенилгуанидин (1 мас.ч.); оксид цинка (5 мас.ч.); сера (2 мас.ч.); технический углерод П-550 (50 мас.ч.). Общее время смешения ингредиентов резиновой смеси составляет 20 минут.

В работе приводятся исследования упруго-прочностных свойств (ГОСТ 270-75), действие агрессивных сред (ГОСТ 9.030-74).

Результаты исследования свойств эластомеров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства эластомеров на основе совмещения БНКС-18 с СКИ-3

Свойства вулканизатов	Рецептуры					
	1	2	3	4	5	6
Er, %	241	214	192	301	459	425
f _p , МПа	16,5	12,5	12,6	14,3	15,7	14,5
ΔQ, %	3,6	11,6	23,5	37,3	53,3	60,4

Er, % - относительное удлинение при разрыве; f_p, МПа - условная прочность при разрыве; ΔQ, %- степень набухания в среде масла ВМГЗ.

Как видно из табл. 1, с повышением содержания СКИ-3 в резиновой смеси увеличивается относительное удлинение при разрыве, но понижается прочность и агрессивностойкость.

Литература

- Петрова Н.Н. Морозостойкие и маслостойкие материалы на основе смесей эластомеров : дис. – МГУ им. МВ Ломоносова, 1995.
- Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин // Авиационные материалы и технологии. 2013. №3 (28).





Сравнение степени набухания сшитых полимерных композиций на основе альгината натрия в физиологическом растворе

Тянутова М.И., Лаврентьева М.П., Морозкина С.Н., Успенская М.В.

Аспирант, 2 год аспирантуры

Университет ИТМО

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tyanutova95@gmail.com

В последнее время все больший интерес вызывают гидрогели на основе природных водорастворимых полисахаридов. Высокая влагоудерживающая способность, отсутствие токсичности и биоразлагаемость таких гидрогелей позволяют разрабатывать на их основе новые материалы для биотехнологических, биомедицинских, фармакологических и медицинских целей [1]. Среди основных гелеобразующих полисахаридов альгинат натрия является продуктом переработки бурых водорослей, анионным полиэлектролитом. Он образует гели в водных растворах с добавлением ионов кальция, которые действуют как сшивающие агенты и взаимодействуют с карбоксильными группами гулуонатных блоков молекул полисахарида [2].

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), водорастворимый полисахарид, полученный химической модификацией целлюлозы, также обладает огромным потенциалом для использования в системах доставки лекарств с сайт-специфическим или контролируемым высвобождением из-за своей высокой биосовместимости, биоразлагаемости и низкой иммуногенности [3]. Так как данную полимерную композицию возможно использовать в медицинских целях в качестве ранозаживляющего агента [2], целью работы является исследование степени набухания полимерных композиций в физиологическом растворе.

Были приготовлены полимерные композиции на основе альгината натрия и КМЦ с концентрацией 2 масс.% (соотношение альгината натрия к КМЦ 1:1). Приготовленные растворы сшивали хлоридом кальция в соотношении (1:0,1; 1:0,5; 1:1; 1:2; 2:1). Степень набухания определяли гравиметрическим методом в физиологическом растворе при комнатной температуре и при 37°C. Через фиксированные промежутки времени образцы извлекали из физиологического раствора и после его удаления с поверхности фильтровальной бумагой осуществляли взвешивание. Также измерения проводились в физиологическом растворе, который был приготовлен самостоятельно, и в растворе, который был приобретен в аптеке. Получены графики зависимости степени набухания от времени, измерено содержание воды в каждом образце (содержание воды составило 96-98%), исследовано набухание в физиологических растворах.

Определены оптимальные рецептурные параметры процесса гелеобразования, при которых наблюдаются наилучшие сорбционные характеристики материала в физиологическом растворе, показано, что при 37°C показатели степени набухания в обоих физиологических растворах не имели существенных различий.

Литература

1. Кедик С. А. и др. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот //Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2013. – Т. 3. – №. 2. – С. 18-32.
2. Юсова А. А., Гусев И. В., Липатова И. М. Свойства гидрогелей на основе смесей альгината натрия с другими полисахаридами природного происхождения //Химия растительного сырья. – 2014. – №. 4. – С. 59-66
3. Kanikireddy V. et al. Carboxymethyl cellulose-based materials for infection control and wound healing: A review //Int. J. Biol. Macromol. – 2020 - V.164. – P. 963-975





Продукты кислотного гидролиза полимерных производных госсипола, образующиеся в условиях, имитирующих кислую среду желудка
Филимонова Е.А.¹, Серегина Т.С.¹, Ивановская Е.В.¹, Мендруль В.В.¹, Дятлов В.А.¹

Студентка, 1 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтехимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: katuaphilm002@mail.ru

Цель работы заключается в выяснении и характеристике химической природы веществ, отщепляющихся при кислотном гидролизе полимерных лекарств, содержащих в своем составе нафталъдегид госсипол [1]. В качестве полимеров-носителей токсина госсипола были использованы диальдегидполисахариды: диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза и диальдегиддекстран. Окисление исходных носителей осуществляли периодатным методом по реакции Малапрада. Существует три основных сайта, по которым происходит присоединение нафталъдегида к диальдегидполисахаридам: по окисленным, неокисленным звеньям, а также в реакцию могут вступать циклические полуацетали [2]. В качестве модельной реакции при исследовании химической структуры продуктов, полученных при присоединении госсипола к полимерному носителю использовали реакцию взаимодействия последнего с глюкозой в водных и неводных средах. Реакцию проводили в боратном буфере, в котором полисахариды образуют комплекс, который использовали в качестве ориентанта присоединения нафталъдегида к ангидроглюкозному звену. Для характеристики продуктов кислотного гидролиза в условиях, моделирующих среду желудка использовали такие методы исследований как ¹³C NMR, MALDI TOF масс-спектрометрию и GPC.

В результате исследования было выяснено, что при кислотном гидролизе токсин хлопчатника – госсипол не отщепляется от носителя – диальдегидполисахарида. При этом образуется смесь окисленных продуктов агоссипола, которые не содержат альдегидных групп. Лекарственные системы прививочного типа с полимерными носителями – диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза (ДАКМЦ) и диальдегиддекстран (ДАД), содержащие госсипол, можно рассматривать в качестве полимерных пролекарств, которые в результате гидролиза выделяют нафтохиноны с пониженной токсичностью [3].

Литература

1. V. G. Nesterenko, A. P. Suslov, V. A. Dyatlov, I. S. Kruppa. Gossypol polymer derivatives, methods for production thereof and pharmaceutical composition based thereon. Patent RU 2577539C2, 2016.
2. Дятлов В.А., Круппа И.С., Гребенева Т.А., Киреев В.В., Сокольская И.Б. Особенности ковалентного связывания госсипола с диальдегиддекстраном // Химия природных соединений, 2016. №4. 542 с.
3. I. S. Kruppa and V. A. Dyatlov. Acidic hydrolysis's products of glycosylated gossypol. Eur. Sci. Tech. 2015, 21–25



**Самоизгибающиеся пленки полиэтилен-кремнеземных нанокompозитов****Фомин Е.О., Трофимчук Е.С.**

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: evgeniy_fomin_2000@bk.ru

Одним из интересных и перспективных направлений современных научных исследований является разработка и получение «умных» материалов, которые контролируемо и предсказуемо реагируют на различные внешние воздействия. В частности, можно получать системы на основе полимеров, которые способны выполнять механическую работу при деформации под воздействием света, температуры, pH, влажности или электромагнитного поля. Области потенциального применения подобных полимерных пленок и волокон широки, в частности, предлагается их использовать в качестве захватов, искусственных мышц, мягких роботов и сенсоров [1].

Обычно для получения изгибающихся материалов используют систему, состоящую из двух или более слоев, один из которых, например, реагирует на изменение влажности [2]. В данной работе мы предлагаем иной подход для формирования подобных полимерных пленок. В основе метода лежит способность частично кристаллических полимеров, для которых характерно значительное различие механических свойств аморфной и кристаллической фаз, деформироваться в процессе одноосного растяжения в присутствии физически активных сред (алифатические спирты, предельные углеводороды), по механизму межкристаллитного (или делокализованного) крейзинга. В этом процессе происходит формирование высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, в которой *in situ* был проведен синтез гидрофильной фазы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В настоящей работе были получены кремнеземсодержащие нанокompозиты на основе матрицы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и различных кремнийорганических прекурсоров (тераэтоксисилан, сверхразветвленный полиэтоксисилоксан). Изучены химический состав, структура, поверхностные и механические свойства полученных образцов. Помимо этого обнаружено, что пленочные ПЭВП-кремнеземные нанокompозиты со структурой двух взаимопроникающих фаз, реагируют на пары различных веществ. Оказалось, что помещение подобного образца одной из поверхностью над парами некоторых летучих жидкостей, а именно, воды, алифатических спиртов, кетонов, сложных эфиров, ацетонитрила приводит к самопроизвольной деформации композиционной пленки, а именно, ее выгибанию. При этом скорость изгиба и релаксации для разных жидкостей различна. Полученные результаты говорят об ином механизме, приводящем к изгибу композиционной пленки, по сравнению с известными слоевыми структурами [2,3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00178).

Литература

1. Hu L., Wan Y., Zhang Q., Serpe M.J., Harnessing the Power of Stimuli-Responsive Polymers for Actuation // *Adv. Funct. Mater.*, 2019. P. 1903471.
2. Islam M.R., Li X., Smyth K., Serpe M.J., Polymer-Based Muscle Expansion and Contraction // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013. V. 52. № 39. P. 10330-10333.
3. Zhu Q., Jin Y., Wang W., Sun G., Wang D., Bioinspired Smart Moisture Actuators Based on Nanoscale Cellulose Materials and Porous, Hydrophilic EVOH Nanofibrous Membranes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019. V. 11. № 1. P. 1440-1448.





Синтез новых 3,7-бис(ариламино)производных фенотиазина и их самоорганизация с полианилином

Хадиева А.И., Стойков И.И.

аспирант, 4 курс

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

E-mail: as-alex93@mail.ru

Органическая электроника является одним из самых перспективных направлений материаловедения и призвана стать неотъемлемой частью устройств будущего. Компоненты электроники, основанные на органических материалах, обладают такими преимуществами как: легкость обработки, гибкость, низкая стоимость и простота технологии при производстве [1]. Однако при переходе от тонких органических пленок к объемным материалам выявляется ряд проблем, связанных с разупорядоченностью молекул, негативно влияющей таким образом на подвижность носителей заряда. Для решения данной проблемы, так называемая «супрамолекулярная электроника» включает в себя получение материалов с заданными свойствами по принципу «снизу-вверх»: за счет направленной функционализации обеспечивается контроль «упаковки молекул» в объеме формируемого материала за счет контролируемых процессов самоассоциации, самосборки и самоорганизации [2].

В данной работе продемонстрирован потенциал применения в супрамолекулярной электронике 3,7-бис(ариламино)производных фенотиазина – концептуально новый тип производных фенотиазина, сочетающих топологию лейкоэмеральдина (восстановленной формы полианилина) с обратимой стабильной окислительно-восстановительной системой фенотиазина [3]. Кроме того, 3,7-дизамещение обеспечивает максимальное сопряжение между центральным атомом азота фенотиазинового ядра (местом обратимого окисления) и удаленным фрагментом анилина. Продемонстрировано, что путем введения электронодонорных (аминогруппы) и электроноакцепторных групп (например, карбоксильные, сульфокислотные фрагменты) может быть достигнута направленная самосборка молекул фенотиазина в бинарные ассоциаты, а также самоорганизация с электропроводящим полимером – полианилином. В случае последнего показано образование двухкомпонентного наноматериала: благодаря структурной схожести и наличию сульфокислотных групп в молекуле 3,7-бис(ариламино)производного фенотиазина (выступающих в качестве допирующего агента) под действием ультразвука происходит направленная самоорганизация полианилина в нановолокна (диаметром порядка 50 нм) с равномерно распределёнными включениями частиц производного фенотиазина (средний размер частиц 100 нм).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90092 и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2499.2020.3).

Литература

1. Tjong S.C. Nanocrystalline Materials.: Elsevier, 2014.
2. Moulin E., Busseron E., Giuseppone N. CHAPTER 1. Self-assembled Supramolecular Materials in Organic Electronics // Smart Materials Series.: Royal Society of Chemistry, 2014. p. 1–52.
3. Perețeanu I.S., Müller T.J.J. Synthesis and electronic properties of 3,7-dianilino substituted N-hexyl phenothiazines // Org. Biomol. Chem. 2013, № 31(11). p. 5127.



**Нанокapsулы на основе поли-2-цианакрилатов*****Харитонов В.Г.,¹ Куприянова Д.В.¹****Аспирант, 2 года обучения**¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия**E-mail: elinor.ktk@gmail.com*

В настоящий момент времени, помимо использования 2-цианакрилатов и их аддуктов в качестве клеевых композиций существуют также и другие области. В частности, применение эфиров 2-цианакриловой кислоты в качестве наноносителей лекарственных средств [1].

Получение нанокapsул из 2-цианакрилатов происходит благодаря полимеризации под действием нуклеофильного катализатора (рисунок 1). К таковым могут относиться даже следовые количества воды, помимо этого возможно использование таких соединений как спирты, амины, пептиды и т.д.

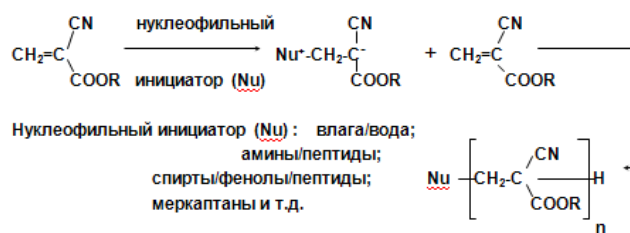


Рисунок 1 – Получение поли-2-цианакрилатов.

Эфиры 2-цианакриловой кислоты обладают рядом уникальных свойств. В частности, они самостерильны, что упраздняет необходимость дополнительной стерилизации суспензий. Также, они обладают высокой способностью к полимеризации, что отменяет необходимость применения инициатора. Это свойство 2-цианакрилатов также обуславливает быструю их полимеризацию при мягких условиях и комнатной температуре, при этом, однако не наблюдается образования агрессивных радикалов.

Поли-2-цианакрилатные капсулы, однако, также обладают рядом недостатков. К таковым можно отнести, во-первых, высокую скорость полимеризации мономеров, которая происходит с выделением тепла и порой эта стадия требует дополнительного охлаждения. Во-вторых, в организме может происходить слишком быстрая биodeградация. Биodeградация может происходить двумя способами (рисунок 2) - с участием протеолитических ферментов с образованием первичного спирта и водорастворимого полимера поли-2-цианакриловой кислоты выводимого через почки; а также гидролиз с образованием низкомолекулярных продуктов: формальдегида и алкилцианацетата.

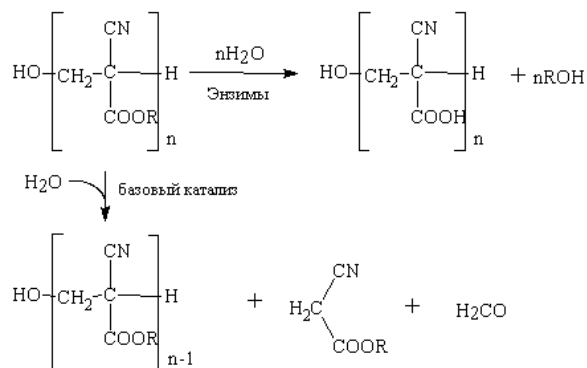


Рисунок 2- Биodeградация 2-цианакрилатов in vivo.

Литература

1. Miao He, Ziming Zhao, Lichen Yin, Cui Tang, Chunhua Yin. Hyaluronic acid coated poly(butyl cyanoacrylate) nanoparticles as anticancer drug carriers// Pharmaceutical Nanotechnology, volume 373, 2009, p. 165- 173.



Геометрические параметры элементов структуры жесткого пенополиуретана

Хитров М.С.¹ Пономарёва Г.П.²

Студент, 1 курса магистратуры

¹Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

²Филиал Самарского государственного университета путей сообщений в г.
Саратове, Саратов, Россия

E-mail: mikhitrov@yandex.ru

Жесткие пенополиуретаны заняли особое место среди пенопластов благодаря высоким физико-механическим свойствам и низкой теплопроводности, в силу последнего, основным является применение его в качестве наполнителя ограждающих конструкций.

В настоящей работе исследовалась структура модифицированного ППУ. Образцы ППУ получали введением смеси полиольного компонента и изоцианатного компонентов (1:1,2) жесткой полиуретановой системы в пресс-форму, закрывали форму и создавали давление. Синтез осуществляли при температуре $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Рекомендуемая температура для синтеза ППУ составляет $15-25^{\circ}\text{C}$. При получении пенополиуретанов важным фактором является соответствие между скоростью пенообразования и скоростью отверждения. Синтез при температуре выше указанной приводит к перегреву, на основании того, что отверждение происходит с выделением тепла, температура повышается на $30-40^{\circ}\text{C}$, что способствует более быстрому синтезу полимерной основы, который опережает подъем, за счет этого увеличивается плотность. Однако при низкой температуре подъем замедляется, что тоже приводит к увеличению плотности и увеличению расход системы. Продолжительность синтеза 15 ± 3 мин, под давлением. После снятия давления образец выдерживали в течение 24 часов до полного созревания ППУ в естественных условиях[1].

При синтезе ППУ, полимерная масса распределяется по каналам Плато-Гиббса в виде стержней, вершин и тонких стенок (рис.1), образуя ячеистую структуру, с изолированными друг от друга ячейками (рис.2), приобретающими в процессе нарастания вязкости системы полиэдрическую форму.

Структуру ППУ исследовали методом электронной микроскопии. Использовали метод среза (рис.3, рис.4).

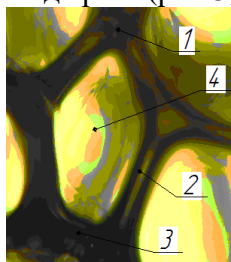


Рис.1

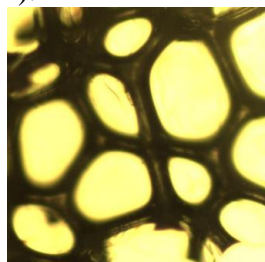


Рис.2

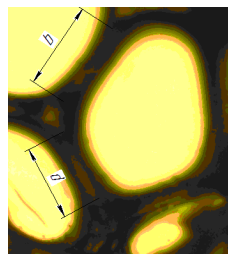


Рис.3

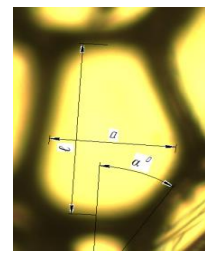


Рис.4

Измеряли линейные размеры ячеек различных размеров (в количестве не менее 30 штук) и рассчитывали средний размер элементов ячейки. Размер ячеек в направлении вспенивания равен 0,4 мм, перпендикулярном вспениванию – 0,2 мм, толщина тяжа равна 0,065 мм, длина большого тяжа колеблется от 0,5 до 0,2 мм, а меньшего – в пределах 0,1-0,3 мм, средний диаметр узла – 0,12 мм.

Литература

1. Пономарева, Г.П. Влияние размера ячеек на теплопроводность пенополиуретана /Пономарева Г.П., Коноплянкин С.В. // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Международной конференции "Композит-2016". - Энгельс: ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2016. - С. 56-60.



Мультифункциональный почвенный кондиционер на основе сверхредкосшитого сополимера акриламида и акрилата калия с фрагментами крахмала

Храбров Н. А.¹ Ильясов Л. О.² Панова И. Г.²

Студент, 5 курс специалитета

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
экономический факультет, Москва, Россия*

E-mail: kola_hrabrov@mail.ru

В практике применения полиэлектролитов в качестве почвенных мелиорантов выделяются два основных направления. Первое заключается в использовании линейных полимеров: при обработке поверхности почв их растворами формируются полимер-почвенные покрытия, защищающие почву от эрозии. Однако линейные полимеры не оказывают прямого влияния на влагоудерживающую способность почв. Второе направление связано с использованием гидрофильных ковалентно-сшитых полимеров сетчатой структуры, которые при набухании в водной среде формируют гидрогели, способные к длительному удержанию влаги. Они улучшают водный режим почв, предотвращают испарение воды, ее гравитационный сток. Но такие мелиоранты не имеют возможности закрепить почвенную структуру, способствуя улучшению механической стабильности почв. Отметим, что в литературе практически не встречаются описания комплексно-действующих полимерных почвенных кондиционеров, способных справиться с обеими описанными задачами.

В данной работе в качестве мультифункционального мелиоранта рассмотрен сверхредкосшитый сополимер акриламида, акрилата калия, содержащий биодеструктурируемые фрагменты крахмала (АМ-АК-Крахмал#). Содержание сшивающего агента, N,N-метилден-бис-акриламид, составило 0,036 мас.%. Полимер синтезировали радикальной полимеризацией в блоке, после высушивания измельчали, размер гранул - <0,25мм. Для сравнения использовали коммерческий сополимер акриламида и акрилата калия, содержащий 1 мас.% сшивающего агента AQUASORB (SNF, Франция), с гранулами того же размера. Содержание карбоксильных групп в сополимерах, определенное методом потенциометрического титрования, составило $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/г для AQUASORB и $6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/г АМ-АК-Крахмал#.

Показано, что набухающие свойства сетчатых полиэлектролитов сильно зависят от условий пространственных ограничений, в отсутствие которых преимуществом обладал сополимер с большим содержанием карбоксильных групп и меньшей долей сшивающего агента, АМ-АК-Крахмал#. При помещении сополимеров в объем почвенных субстратов преимущество перешло к AQUASORB, содержащему меньшее количество карбоксильных групп, но большую долю сшивающего агента. Полученный эффект связан с вкладом упругой реакции полимерной сетки в полиэлектролитное набухание в условиях ограниченного пространства и внешнего давления. При этом оба сополимера повышали диапазон доступной для растений влаги в песке и почве с низкими гидрофизическими характеристиками до уровня хорошо агрегированных плодородных суглинистых почв при нормах внесения ~0,15-0,8 мас.%. При разбрызгивании 1 мас.% взвеси АМ-АК-Крахмал# на поверхности песка и почвы формировались водостойкие защитные покрытия (корочки), противостоящие действию штормового ветра. AQUASORB оказался не способен к формированию защитных покрытий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, номер гранта 19-29-05036 мк.





**Достижения в области гидрофобизации текстильных материалов
кремнийорганическими соединениями**

Храпская У.Н.,¹ Родловская Е.Н.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹*МИРЭА - Российский технологический университет,
институт тонких химических технологий, Москва, Россия*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН),
Москва, Россия*

E-mail: ulhrap@gmail.com

Различные способы гидрофобизации, то есть придание поверхности водоотталкивающих свойств, известны человечеству ещё с незапамятных времен. Например, индейцы уже в XV веке пропитывали одежду натуральным каучуком для придания ей влагозащитных свойств. Но данный способ обладал множеством недостатков из-за специфических физико-химических свойств натурального каучука и поэтому нуждался в явной доработке. Так перед исследователями возникла проблема разработки нового метода создания супергидрофобных самоочищающихся поверхностей. А один из способов её решения был найден с развитием химии кремнийорганических соединений.

Целью настоящего исследования является изучение последних достижений в области гидрофобизации поверхности кремнийорганическими соединениями на примере текстильных материалов.

Многие кремнийорганические соединения обладают гидрофобизирующими свойствами за счет образования на обрабатываемой поверхности тончайшей гидрофобной сетчатой полимерной пленки. Именно это свойство и дает преимущество перед другими соединениями, ведь после обработки материал остаётся прочным, эластичным, водонепроницаемым, но при этом пористым и «дышащим» [1]. Так же в последнее время найдены новые способы синтеза гидрофобных покрытий на основе экологически безопасных алкоксисиланов [2], что очень важно для защиты окружающей среды.

Литература

1. Hikmet Ziya Özek: Silicone-based water repellents. University of Namik Kemal, Tekirdağ, Turkey. 2017
2. Fedor V. Drozdov, Alena L. Krapivko, Georgij V. Cherkaev, Lev L. Gervits, Nikolaj A. Yashtulov, Alexandra A. Kalinina, Aziz M. Muzafarov: Multifunctional hydrophobic coatings based on siloxane polymers with branched perfluoroalkyl substituents: Fast, simple and ecologically safe synthesis in active media. N.S. Enikovopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation. 2020



**Водонабухающие эластомеры на основе этиленпропиленового каучука****Черемисин А.А., Лопатина С.С., Бахтуров А.А., Коробейников Г.В.***магистрант, 2 курс**Волгоградский государственный технический университет**Волгоград, Россия**E-mail: tcheremisin.anton@yandex.ru*

Эластомерные материалы, набухающие в скважинных флюидах, находят все более широкое применение в нефтегазодобывающей отрасли [1] в качестве уплотнительных элементов пакерного оборудования [2]. Представляемая работа посвящена исследованию влияния соединений метакрилового ряда (2-гидроксиэтилметакрилат, диметакрилат полиэтиленгликоля, триметилолпропан триметакрилат, (2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенил]пропан, диметакрилат триэтиленгликоля) на набухание вулканизатов на основе сополимера этилена, пропилена и дициклопентадиена, модифицированных водонабухающим реагентом в виде натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Рецептуры резин также включали технический углерод, стеариновую кислоту, глицерин, оксид цинка и ди-трет-бутил-перокси-дизопропилбензол в качестве вулканизирующего агента.

Вулканизационные характеристики резин исследовали с использованием реометра MDR 3000 Professional. Физико-механические показатели образцов определяли на разрывной машине Zwick 5,0 kN согласно ГОСТ 270-75. Измерение твердости проводили по ГОСТ 263-75. Изменение степени набухания эластомеров в процессе их экспозиции в воде и 5% водных растворах хлоридов натрия и калия, имитирующих скважинные флюиды, определяли при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 9.030-74.

В результате реометрических исследований установлено, что при введении всех использованных соединений скорость и степень вулканизации возрастает по сравнению с образцом, не содержащим метакрилатную добавку. Наибольший эффект зарегистрирован в случае применения (2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-метакрилоксипропокси)фенил]пропана. Степень сшивания, оцененная по разности между максимальным и минимальным крутящими моментами, составила 53,4 Нм.

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

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

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-43-343003.

Литература

1. Lorenzo M. Polgar. Water-swellaible elastomers: synthesis, properties and application // Reviews in Chemical Engineering. 2019. N1. P.45.
2. Казымов Ш.П., Абдуллаева Э.С., Раджабов Н.М. Обзор конструкций набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана // Научные труды. 2015. №3. С. 43.



Синтез новых сопряжённых полимеров на основе трифениламина, содержащих электроноакцепторные группы

Чуйко И.А.^{1,2}, Солодухин А.Н.²

Студент, 2 курс магистратуры

1. МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева, Москва, Россия

2. Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: irina.chuyko.97@mail.ru

Полимеры на основе трифениламина (ТФА) представляют большой интерес исследователей. Такие материалы демонстрируют сочетание высокой термической и электрохимической стабильностей с хорошими дырочно-транспортными свойствами. Введение блока ТФА в макромолекулы способствует подавлению межмолекулярной агрегации и снижению склонности к кристаллизации. В результате подобные материалы обладают хорошей растворимостью и, как правило, являются аморфными и имеют высокие температуры стеклования. Присоединение различных электроноакцепторных групп к подобным полимерам позволяет тонко настраивать электрохимические и оптические свойства получаемых материалов. Такие преимущества трифениламинсодержащих полимеров позволяют использовать их в качестве активного слоя в различных устройствах органической электроники и фотоники [1, 2].

В работе представлен синтез нового Д-А сопряжённого полимера на основе трифениламина с электроноакцепторными гексилдициановинильными группами, а также его полного аналога без электроноакцепторных групп (рисунок 1). Чистота и химическое строение прекурсоров и конечных полимеров исследованы методами гельпроникающей хроматографии и ¹H ЯМР-спектроскопии. Электрохимические, термические и оптические свойства полученных полимеров изучены с помощью циклической вольтамперометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и ультрафиолетовой спектроскопии. Сравнение свойств полученных полимеров друг с другом и ближайшими низкомолекулярными аналогами позволит выявить влияние типа молекулярной организации и химического строения на свойства подобных соединений.

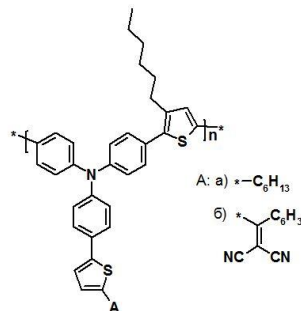


Рисунок 1. Структурные формулы сопряжённых полимеров на основе трифениламина

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-00266).

Автор выражает благодарность научному руководителю работы: Лупоносову Ю.Н.

Литература

1. Iwan A., Sek D. Polymers with triphenylamine units: Photonic and electroactive materials // Progress in Polymer Science. 2011. № 36. p. 1277–1325.
2. Rybakiewicz, R., Zagorska, M., Pron, A. Triphenylamine-based electroactive compounds: synthesis, properties and application to organic electronics // Chemical Papers. 2016. № 71(2). p. 243–268.



Фазовая диаграмма системы полиакрилонитрил- N-метилморфлин-N-оксид - вода

Шатохина Е.Э., Виноградов М.И.

Аспирантка 1 курса, ИНХС РАН, 119991, Москва, Россия

E-mail: shatokhina@ips.ac.ru

Интерес к полиакрилонитрилу (ПАН) и его сополимерам, который впервые был синтезирован в 30-х годах прошлого столетия, а уже через 15 лет было освоено производство волокон из него, не снижается до настоящего времени. Новые ПАН волокна благодаря своим свойствам быстро заняли свою нишу в текстильной промышленности, как шерстоподобное сырье. Наравне с хорошими механическими свойствами и антистатичностью, устойчивостью к пиллингу, ПАН волокна можно отнести к плохо воспламеняющимся материалам. Наравне с волокнами, из ПАН формуются также пленки, мембраны, трехмерные изделия и др.

Наличие в молекуле ПАН связи $C\equiv N$ позволяет получать его растворы только в полярных растворителях. К числу таких растворителей относятся диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), $ZnCl_2$, $NaSCN$ и др. Ранее в работах лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН было показано, что в определенных условиях ПАН растворяется также в N-метилморфолин-N-оксиде (NMMO) высокодонорном растворителе, в основном используемом для растворения гидрофильных полимеров с системой Н-связей, в частности, целлюлозы. В качестве необходимого условия является проведение твердофазной активации порошков ПАН и NMMO. Использование такого подхода позволило получить растворы с концентрацией полимера до 60%.

Получение качественных формуемых изделий из растворов ПАН с требуемыми свойствами возможно в определенном температурно-концентрационном диапазоне прядильных растворов, что подразумевает знание фазового состояния данной системы. Поскольку в качестве коагулянта растворов ПАН в NMMO используется вода, то речь идет о тройной системе ПАН-NMMO-вода. Для этой цели методами оптической микроскопии, интерферометрии и точек помутнения было изучено фазовое равновесие в тройных системах и построена фазовая диаграмма. Согласно диаграмме, возможно получение раствора с содержанием ПАН до 56 масс.% при содержании воды в системе 10 масс.% и до 15 масс.% ПАН при содержании воды - 13,3 масс.%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант (№17-79-30108).





Наночастицы на основе амфифильных сополимеров акриловой кислоты и N-винилпирролидона для тераностики.

Шашкова Т.М., Лусс А.Л., Нечаева А.М., Пономарёва М.А., Штильман М.И., Межуев Я.О.

Студентка, 2 курс магистратуры

*Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
институт проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

E-mail: shashckova.tanya2011@yandex.ru

Создание систем доставки биологически активных веществ (БАВ) на основе полимерных наноструктур, является актуальным и перспективным, так как традиционный подход системного введения терапевтических агентов пациенту страдает рядом серьезных недостатков, которые особенно проявляются при химиотерапии рака. Многие из этих проблем, включая ограничивающую дозу токсичность, низкую биодоступность и короткое время циркуляции, могут быть успешно решены с помощью полимерных наносистем на основе функционализированных амфифильных сополимеров, содержащих гидрофобные и гидрофильные сегменты. Благодаря высокой биосовместимости и низкой токсичности, амфифильные сополимеры N-винилпирролидона зарекомендовали себя, как надежные материалы для создания систем направленной доставки БАВ[1,2].

В данной работе был синтезирован ряд амфифильных функционализированных сополимеров N-винилпирролидона и акриловой кислоты. Соплимеры были получены радикальной полимеризацией в присутствии азодиизобутиронитрила в качестве инициатора полимеризации и октадецилмеркаптана (ОДМ), как передатчика цепи. Количество введенного ОДМ, определяло молекулярную массу сополимера и размер частиц. Наночастицы в диапазоне размеров от 30 до 100 нм, содержащие в качестве модельного противоракового вещества куркумин, были получены методом ультразвукового диспергирования. Полученные мицеллы функционализировали гадолинием в качестве контрастного вещества для МРТ. Из-за присутствия групп свободных карбоновых кислот было показано, что может быть достигнуто ковалентное присоединение к полимеру фрагментов (пептид FALGEA), нацеленных на раковые клетки, для получения селективной доставки лекарственного средства.

Таким образом, было показано, что сополимер винилпирролидона и акриловой кислоты модифицированный пептидом, способен хелатировать ионы Gd (III) в мицеллярной короне, делая систему пригодной для визуализации на МРТ и, следовательно, создавая тераностическую платформу, включающую терапевтические и диагностические возможности.

При финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0004

Литература

1. Kuskov A.N., Kulikov P.P., Luss A.L., Goryachaya A.V., Shtilman M.I. Preparation of polymer nanoparticles by self-assembling of amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidone derivatives in aqueous media // Russian Journal of Applied Chemistry.2016. V. 89. I. 9. P.253-259.
2. Luss A.L., Kulikov P.P., Romme S.B., Andersen C.L., Pennisi C.P., Docea A.O., Kuskov A.N., Velonia K., Mezhev Ya.O., Shtilman M.I., Tsatsakis A.M., Gurevich L. Nanosized carriers based on amphiphilic poly-N-vinyl-2-pyrrolidone for intranuclear drug delivery // Nanomedicine.2018. V. 13, I. 7, P 703-715





Получение и исследование свойств силоксановых олигомеров с разветвленными перфторалкильными заместителями

Шкинев П.Д., Крапивко А.Л.

Магистрант, 2 год обучения

МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

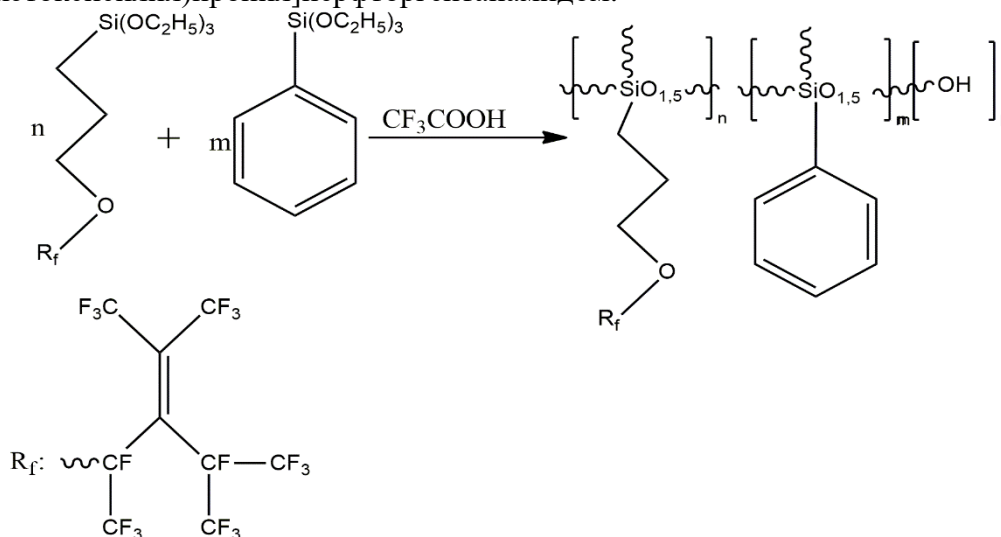
E-mail: petor.shkinyov@yandex.ru

Цели данной работы заключались в разработке простого и эффективного метода получения силоксановых олигомеров с перфторалкильными заместителями на основе коммерчески доступного продукта ФОЛ-63 (тример гексафторпропилена), исследовании зависимостей между условиями синтеза и структурными, молекулярно-массовыми характеристиками получаемых силоксанов, выявлении соответствий структура-гидрофобизирующие свойства олигомеров.

В ходе первой части работы при различных условиях была проведена поликонденсация замещенных эфиров ортокремниевой кислоты и исследование свойств полученных олигомеров, которое показало, что наилучшими гидрофобизирующими свойствами обладают олигомеры с наибольшей молекулярной массой и с наибольшим остаточным содержанием силанольных групп.

Олигомер с наилучшими гидрофобизирующими свойствами был получен при проведении процесса поликонденсации триэтоксисилана с перфторалкильным заместителем на основе тримера гексафторпропилена в среде трифторуксусной кислоты при температуре 118⁰С и при молярном соотношении мономер: активная среда-1:15.

В предыдущей работе [1] был получен олигомер с перфторалкильными и фенильными заместителями для гидрофобизации эпоксидных смол. Во второй части исследования была проведена сополиконденсация органотриэтоксисилана с заместителем на основе тримера гексафторпропилена с фенилтриэтоксисиланом в среде трифторуксусной кислоты, а также проведен сравнительный анализ структурных и молекулярно-массовых характеристик и гидрофобизирующего действия по отношению к эпоксидным смолам полученных сополимеров с сополимерами, полученными при сополиконденсации фенилтриэтоксисилана с 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-4,4-бис(трифторметил)пентилтриэтоксисиланом и с N-[3-(триэтоксисилил)пропил]перфторгептанамидом.



Поликонденсация сополимеров в условиях активной среды.

Литература

1. Drozdov F.V., Krapivko A.L. Multifunctional hydrophobic coatings based on siloxane polymers with branched perfluoroalkyl substituents: Fast, simple and ecologically safe synthesis in active media // Journal of Organometallic Chemistry. 2020, Volume 921,121398





ОПЦ-полимеризация как инструмент для получения нанокомпозитов с заданными оптическими свойствами

Ябланович А.¹ Дериков Я.И.², Карпов О.Н.²

Студент, 4 курс бакалавриата

*¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,
Москва, Россия*

E-mail: chlorophyta98@gmail.com

Последние годы активно расширяются области практического применения гибридных наноструктур на основе неорганических наночастиц (НЧ) и полимеров. Интерес к данному виду нанокомпозитов вызван прежде всего сочетанием в них уникальных оптических свойств наночастиц и механических свойств полимерной матрицы. Ключевой проблемой при получении подобных наноструктур является выбор оптимального способа включения наночастиц в полимерную матрицу, обеспечивающего равномерное распределение частиц и отсутствие их агрегации. В данной работе предложены два подхода к решению данной задачи, основанные на использовании полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ-полимеризации).

ОПЦ-полимеризация позволяет получать полимеры заданной молекулярной массы, характеризующиеся узким ММР, а также заданной функциональностью концевых или боковых групп. Именно эти возможности ОПЦ-полимеризации были использованы для реализации подходов к получению нанокомпозитов. В основе обоих подходов лежит процесс лигандного обмена – замещения низкомолекулярного стабилизатора на поверхности коллоидных наночастиц на макромолекулы, содержащие заданные функциональные группы. Принципиальные различия подходов заключались в положении функциональных групп в макромолекулах: в одном случае использовали полимеры, содержащие концевые функциональные группы (полимеры моно- и телехелики), во втором случае – полимер, содержащий боковые функциональные группы.

Для получения нанокомпозитов на основе моно- и телехеликов под действием ОПЦ-агентов различной природы были синтезированы образцы ПММА с заданной молекулярной массой. После восстановления путем взаимодействия с нуклеофилами макромолекулы содержали либо две концевые группы COOH и SH (телехелик), либо одну концевую группу SH (монокелик). Далее получали нанокомпозиты на основе функционализированных полимеров и квантовых точек (КТ) различного состава. В обоих случаях было доказано образование комплексов функционализованного ПММА с КТ, проведена оценка степени связывания КТ с ПММА. При помощи спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии было показано, что матрица на основе монокеликов и телехеликов ПММА препятствует агрегации КТ, что было также подтверждено результатами электронной микроскопии.

Для реализации второго подхода под действием ОПЦ-полимеризации получали диблок- и триблок-сополимеры, в которых один из блоков содержит функциональные группы, способные к связыванию с НЧ (поли-4-винилпиридин), а второй блок – концевую группу, способную к клик-реакции с подходящей группой другого блок-сополимера, стабилизирующего другую НЧ той же или иной химической природы. Подобная архитектура макромолекул позволяет получать нанокомпозиты более сложного состава. Были синтезированы и охарактеризованы диблок- и триблок-сополимеры полистирола и поли-(4-винилпиридина) с узким ММР и изучена их адсорбция на наночастицы золота.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00900 А).





Лиофильные и сорбционные свойства хитозановых аэрогелей, модифицированных сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов

Ярцева В.М., Макевнина О.А., Брюзгина Е.Б.

Аспирант, 3 год обучения

Волгоградский государственный технический университет, химико-технологический факультет,

Волгоград, Россия

E-mail: yvita2311@gmail.com

Хитозан – экологичное соединение с возобновляемыми источниками сырья, обладая такими свойствами как способность к пленко- и волокнообразованию, биodeградируемость, биосовместимость, является привлекательным веществом для получения волокон, пленок, губчатых материалов, гранул, гидрогелей. Физические характеристики губчатых материалов в совокупности с функциональными свойствами хитозана обеспечивают потенциальную возможность применения данных материалов в качестве сорбентов различных загрязнений, таких как жидкие углеводороды, масла, нефть и нефтепродукты [1]. Химическая модификация хитозана с помощью прививки синтетических полимеров является актуальным направлением получения биоразлагаемых материалов и позволяет совместить характеристики природных и синтетических полимеров, в частности регулировать лиофильные свойства поверхности с сохранением способности к биодеструкции.

Объектами исследования являются хитозановые аэрогели, полученные лиофильной сушкой сшитых глутаровым альдегидом хитозановых гидрогелей, поверхностно модифицированные сополимерами глицидилметакрилата и алкилметакрилатов. Полученные аэрогели характеризуются низкой плотностью, составляющей $0,2 \text{ г/см}^3$ и пористостью более 98%.

Взаимодействие оксирановых циклов в структуре сополимеров глицидилметакрилата и алкилметакрилатов с функциональными группами хитозана с образованием ковалентных связей обеспечивает устойчивость материалов к вымыванию модификатора, тогда как алкилметакрилатные звенья придают поверхности гидрофобный характер, определяющий селективность сорбции углеводородных загрязнений с водной поверхности.

В результате модификации поверхность хитозановых аэрогелей приобретает высокогидрофобные свойства с углами смачивания до 155° , при этом значительно снижается водопоглощение по сравнению с немодифицированным аэрогелем и сохраняется высокая сорбирующая способность по отношению к синтетическому моторному маслу, дизельному топливу, легкой нефти.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 19-73-10147.

Литература

1. Li, A. et al. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion // Carbohydrate Polymers. 2016, №148. p. 272-280.





ПОДСЕКЦИЯ

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Жюри:

Матвеевко Владимир Николаевич, *д.х.н., проф. (председатель)*

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

Сергеев Владимир Глебович, *д.х.н., зав.каф.*

Скворцова Зоя Николаевна, *д.х.н., проф.*

Задымова Наталья Михайловна, *д.х.н., проф.*

Богданова Юлия Геннадиевна, *к.х.н., с.н.с.*

Заборова Ольга Владимировна, *к.х.н., с.н.с.*

Соболева Оксана Анатольевна, *к.х.н., доц.*





Химическое восстановление меди аскорбиновой кислотой в присутствии различных добавок

Амелина Н.С.

Выпускник (магистр)

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

E-mail: amelina-natasha@mail.ru

Исследования процессов получения наночастиц металлов в присутствии углеродных наноматериалов, актуальны и представляют научный и практический интерес [1]. При химическом восстановлении меди в присутствии углеродных нанотрубок (УНТ), возможно получение материала, выгодно сочетающего в себе свойства металлических и углеродных наночастиц [2]. Успехи в получении и использовании наночастиц меди в значительной мере зависят от возможностей синтеза стабильных наночастиц заданной морфологии и размера. Одним из перспективных методов получения высокостабильных наночастиц меди является восстановление ионов меди из водного раствора аскорбиновой кислотой в присутствии стабилизатора желатозы. Данный метод безопасен для окружающей среды и не требует сложного аппаратного оформления [3].

В работе наночастицы меди получали восстановлением ионов меди аскорбиновой кислотой и аскорбатом натрия. Исследовали влияние на процесс восстановления добавок различных комплексообразователей (тарترات калия-натрия, ЭДТА, сульфаниловая кислота, сульфосалициловая кислота), желатозы, а также УНТ.

При восстановлении меди в отсутствие стабилизатора желатозы образуются суспензии медных частиц с размерами от 1 до 5 мкм. Частицы быстро агрегируют и выпадают в осадок. Показано, что добавление калия-натрия виннокислого увеличивает скорость процесса восстановления в 3 раза, при этом образуются крупные (~1,5 мкм) сферические частицы меди. Этилендиаминтетрауксусная кислота практически полностью останавливает реакцию восстановления, и образования металлической меди не происходит. Введение в систему таких комплексообразователей, как салициловая или сульфосалициловая кислота, не оказывает существенного влияния на скорость процесса.

Оптимальные условия для получения медных гидрозолей следующие: концентрация CuSO_4 0,05 М; аскорбиновой кислоты 0,15 М; желатозы 30 г/л. Температура процесса 70°C, время 15 минут. Повышение температуры и концентрации компонентов раствора не оказывают существенного влияния на скорость процесса и морфологию образующихся частиц меди. При добавлении в раствор УНТ, происходит распределение частиц меди размерами 100-200 нм среди углеродных нанотрубок.

Литература

1. Караваева, Н.М. Свойства и высокая реакционная способность металл/углеродных нанокомпозитов / Н.М. Караваева, Ю.В. Першин, В.И. Кодолов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 19. – С. 54–56.
2. Кетов, В.М. Исследование влияния углеродных нанотрубок на структуру и свойства спеченных композитов с металлической матрицей / В.М. Кетов, Е.И. Демченко, А.А. Внуков // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. Т.9, № 3. – С. 153–157.
3. Мурашева, К.С. Синтез и исследование концентрированных гидрозолей наночастиц меди, полученных с использованием слабых восстановителей / К.С. Мурашева, К.Ю. Кочмарев, С.А. Воробьев и др. // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85, № 8. – С. 1233-1240.



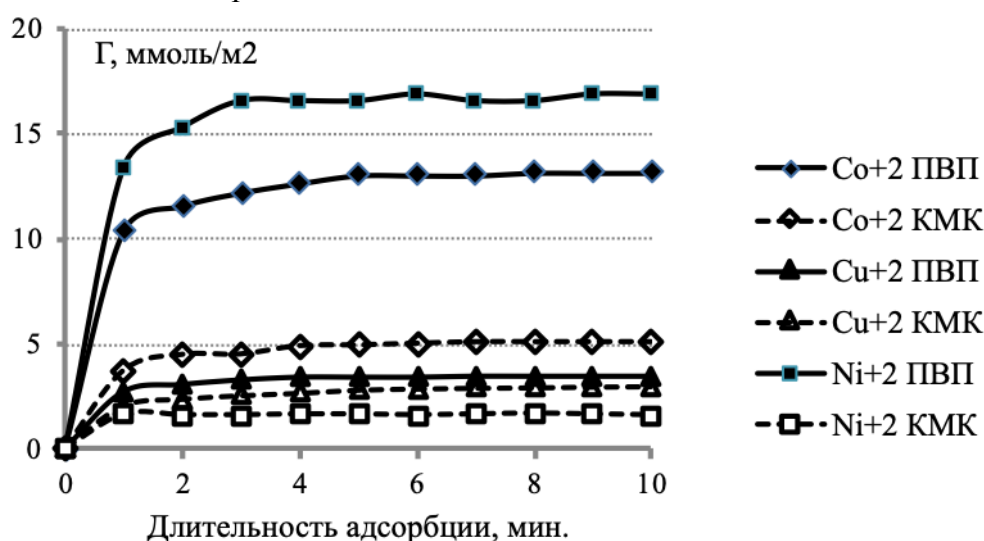
**Адсорбция ионов меди, кобальта, никеля на алюмоциркониевых ксерогелях, полученных золь-гель синтезом в присутствии полимера****Ашурбекова З.И., Винокурова И.Ф.**

Студент, 4 курс бакалавриат

Российский университет дружбы народов (RUDN University), факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: zairaash@mail.ru

Золь-гель синтез (ЗГС) является наиболее удобным методом получения алюмоциркониевой керамики варьируемого состава, степени кристалличности и спекания. Промежуточные продукты керамических композитов ксерогели могут быть успешно использованы как сорбенты и носители катализаторов. В работе обратным золь-гель синтезом были получены алюмоциркониевые ксерогели с иттербием AZ(Yb) мольного состава $65\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\text{ZrO}_2(3\text{Yb}_2\text{O}_3)$ с введением 0,1% вес. структурообразующего агента – поливинилпирролидона (ПВП) или карбоксиметилкрахмала (КМК). Целью работы было сравнение характеристик динамической и равновесной адсорбции ионов-поллютантов на AZ(Yb) с полимерами разной природы. Исходными веществами для ЗГС (1ч, 25⁰С, рН 9-10) были нитрат алюминия, оксихлорид циркония, нитрат иттербия, ПВП, КМК и осадитель NH₄OH. После промывки влажного геля водой и этанолом проводилось двукратное высушивание при 180⁰С, 1,5 ч. Для оценки степени полидисперсности гидрогеля в ходе ЗГС и ксерогелей использовали данные седиментационного анализа (метод турбидиметрии). Удельная поверхность ксерогелей была определена методом БЭТ на анализаторе TRISTAR. Для образца с ПВП и с КМК она составила 0,16 и 0,53 м²/г соответственно. Адсорбцию ионов из водных растворов нитратов изучали спектрофотометрическим методом. На рисунке приводятся данные кинетики гиббсовской адсорбции ионов Ni⁺², Co⁺², Cu⁺².



Адсорбция ионов Co⁺² и Ni⁺² на образце с ПВП имеет высокие значения, которые в 4-5 превышают адсорбцию ионов Cu⁺². Ксерогель с КМК не активный по сравнению с ПВП. Изотермы адсорбции ионов Co⁺² и Ni⁺² на образце AZ(Yb)-ПВП имели разную форму с линейным участком. Определены значения эффективной константы Генри, которые оказались одинаковыми для ионов Co⁺² и Ni⁺².

Установлено, что алюмоциркониевый ксерогель AZ(Yb)-ПВП обладает лучшей адсорбционной способностью по сравнению с AZ(Yb)-КМК. На активном сорбента AZ(Yb)-ПВП адсорбция ионов уменьшается в ряду Ni⁺² (78) > Co⁺² (82) >> Cu⁺² (96), что коррелирует с увеличением ионного радиуса, указанного в пм в скобках.





Физико-химические особенности действия композиции оксигидрильных ПАВ при прямой флотации апатита

Баландинский Д.А., Черемисина О.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский Горный университет,

Факультет переработки минерального сырья, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: canoneos600d@yandex.ru

Установление закономерностей действия многокомпонентных собирательных смесей является важной задачей для развития теории и практики флотационного обогащения несulfидных руд.

Известно, что некоторые алкиловые производные фосфорных кислот демонстрируют высокую селективность по отношению к минеральной поверхности апатита [1, 2]. В частности, PhospholanPE65 (продукт компании Akzo Nobel, представляющий собой смесь алкиловых эфиров фосфорной кислоты).

В работе рассматривается действие композиции ПАВ, состоящей из PhospholanPE65 и олеата натрия. Установлено увеличение выхода минерала в пенный продукт при использовании смеси указанных реагентов. Определение ККМ смеси и регистрация ИК-спектров минеральной поверхности, обработанной реагентами, указывает на склонность молекул к агрегации и формированию гемимицелл смешанного состава. Также установлено, что компоненты PhospholanPE65 имеют большее сродство к поверхности апатита, чем олеат натрия. На рисунке 1 представлен фрагмент ИК-спектра.

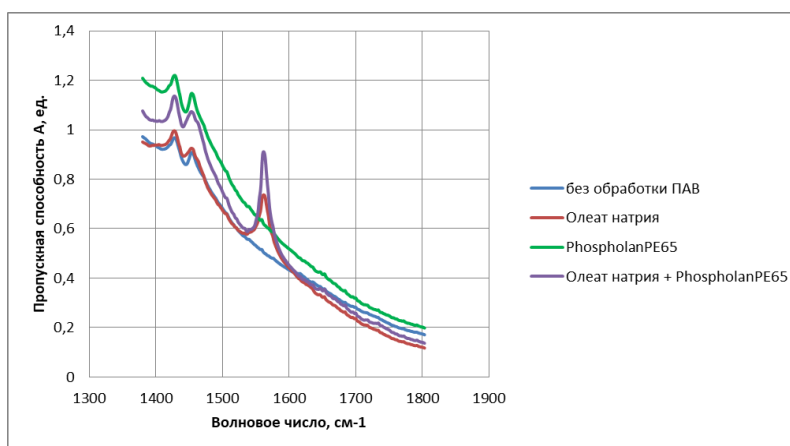


Рисунок 1 – ИК-спектр поверхности апатита, обработанный ПАВ в диапазоне длин волн 1300 – 1800 см⁻¹

Пик при 1561 см⁻¹ указывает на колебания карбоксильной группы. При этом пик полностью исчезает после промывки поверхности спиртом, что говорит о слабом координационном взаимодействии. Интенсивность пика растет в присутствии PhospholanPE65, что свидетельствует об увеличении доли физически адсорбированных молекул олеата, а значит компоненты PhospholanPE65 вытесняют олеат натрия при химической адсорбции, что подтверждает более высокое сродство к поверхности апатита.

Литература

1. Lavrienko A.A. Apatite flotation from brazilite-apatite-magnetite ore / A.A. Lavrienko, E.A. Shrader, A.N. Kharchikov and other. // Journal of Mining Science. 2013. Т. 49. № 5. P. 811-818.
2. Elbendary, A.M., Aleksandrova, T.N, Nikolaeva, N.V. Optimizing reagent regime in apatite-nepheline ore processing // Mining informational and Analytical Bulletin, 2020, №10. p. 123-132.





Физико-химические процессы сорбционной очистки воды от катионов тяжелых металлов углеродными композитами на основе кокосовых активированных углей

Брехова А.С.^{1,2}, Маслюков А.П.²

Старший лаборант-исследователь

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,*

Москва, Россия

²*АО «БВТ БАРЬЕР РУС»,*

Москва, Россия

E-mail: maslennikova@bwf.ru

В современном мире очень остро стоит проблема нехватки безопасной питьевой воды. По прогнозу ВОЗ к 2025 году половина мирового населения будет проживать в районах, характеризующихся дефицитом питьевой воды.

В настоящее время одним из способов предотвращения нехватки питьевой воды является повторное использование сточных вод [1]. Однако их недостаточная очистка может привести к тому, что питьевая вода будет существенно загрязнена различными химическими веществами, в частности, тяжелыми металлами.

В качестве методов очистки питьевой воды от тяжелых металлов используют обратный осмос, электродиализ и катионный обмен. При всей эффективности данных методов они обладают рядом существенных недостатков – высокой стоимостью, конструкционной и технологической сложностью.

Решением проблемы очистки питьевой воды от тяжелых металлов может стать использование композитных углеродных материалов на основе активированных углей. В настоящее время порошкообразный и гранулированный активированные угли широко применяются для очистки питьевой воды от хлора, органических и хлорорганических соединений. В последние годы появились публикации, подтверждающие возможность сорбции тяжелых металлов активированными углями по механизму ионного обмена [2].

В настоящей работе представлены результаты изучения сорбционных процессов очистки питьевой воды от тяжелых металлов углеродными композитами на основе активированного кокосового угля. Такие материалы представляют собой карбонблоки, получаемые спеканием смеси мелкодисперсного активированного угля и полимерного связующего.

Нами показано [3], что углеродные композиты обладают высокой эффективностью по извлечению из водных растворов ионов свинца и меди. Исследование физико-химических процессов сорбционной очистки воды от катионов свинца и меди и позволило установить существенную роль при очистке воды от катионов свинца и меди процесса образования в порах углеродных композитов осадков гидроксидов этих металлов.

Литература

1. WHO/UNICEF, Progress on sanitation and drinking water 2015 update and MDG assessment. Geneva: 2015
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000
3. Маслюков А.П., Брехова А.С., Сапрыкин В.П. и др., Пористый блочный фильтрующий материал для комплексной очистки питьевой воды и способ его получения. Патент 2731706 Рос. Федерация: МПК В01D39/14 С02F1/58 С02F1/62, 2020



**Изучение образования комплекса ДНК – олеиламин методом флюоресценции.****Воинова А.Д., Заборова О. В.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: voinovaannavoin@gmail.com*

В настоящее время генная терапия является одной из перспективных областей фармацевтики. Вместе с этим активно развивается область разработки эффективных и безопасных методов доставки нуклеиновых кислот в клетки-мишени. Одним из наиболее перспективных невирусных способов доставки генного материала являются липидные наночастицы. В таких системах молекулы ДНК включены в состав в виде комплекса с катионным поверхностно-активным веществом (ПАВ). При взаимодействии с ПАВ нуклеиновые кислоты уплотняются и приобретают гидрофобную оболочку в виде углеводородных хвостов ПАВ, что способствует образованию частиц. Далее комплекс ДНК-ПАВ в составе липидных частиц попадает в клетку путем эндоцитоза или слияния с мембраной, после чего разрушается, разворачивая ДНК.

В данной работе было исследовано получение комплекса ДНК с олеиламином в качестве катионного поверхностно-активного вещества. Взаимодействие ДНК с катионным ПАВ характеризуется значением критической концентрации ассоциации (ККА). Определение ККА в система ДНК – олеиламин проводили с помощью метода флюоресценции. Для этого молекулу ДНК метили этидий бромидом, флюоресценция которого при встраивании в ДНК в 20 раз выше, чем не связанного. При добавлении олеиламина происходит электростатическое взаимодействие фосфатных групп нуклеотидов с аминогруппой ПАВ, что приводит к раскручиванию двойной спирали ДНК и высвобождению этидий бромида. Таким образом, за образованием комплекса можно следить по уменьшению интенсивности флюоресценции.

В ходе работы были определены значения ККА при различных значениях кислотности среды, а также стабильность комплекса при различных значениях ионной силы и изменении pH среды.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы №АААА-А16-116030250108-3.



Изучение процесса смачиваемости поверхности каменноугольной пыли химическим составом

Ворожцов Е.П., Бортников С.В.

студент, 2 курс бакалавриата

Хакасский государственный университет имени Н.В. Катанова,
Институт естественных наук и математики, Абакан, Россия

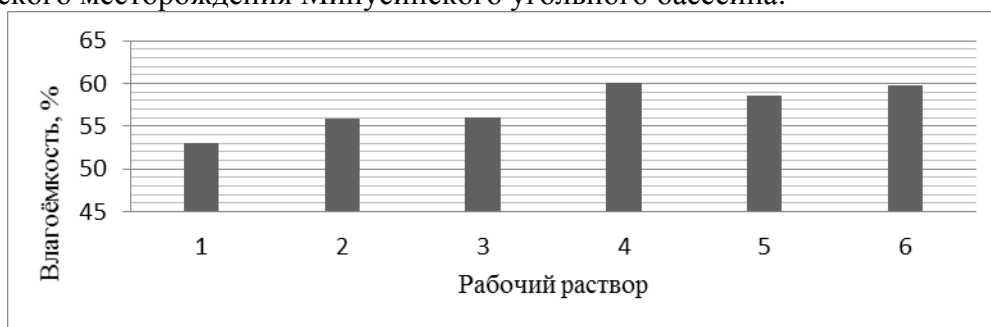
E-mail: vorozhcov2001@mail.ru

Наиболее распространенным средством борьбы с пылью в угольном производстве является гидрообеспыливание. При гидрообеспыливании используется свойство воды смачивать пылевые частицы и связывать их между собой, с кусками породы и с прочими предметами, на которые осаждается пыль. Существенное ограничение данной технологии заключается в гидрофобности поверхности угля, которая препятствует смачиванию водой частиц угольной пыли. Для увеличения способности смачиваться необходимо изменить природу поверхности частиц – сделать её гидрофильной.

Решить эту проблему возможно, обрабатывая пылевые частицы раствором, содержащим дополнительные компоненты [1-2].

Целью настоящей работы явилось совершенствование процесса подавления угольной пыли методом гидрообеспыливания путем модификации состава используемых реагентов (рис. 1).

Изучение смачиваемости угольной пыли проводили на образцах каменного угля Черногорского месторождения Минусинского угольного бассейна.



- 1) Вода; 2) Раствор олеата натрия; 3) Олеат натрия с льняным маслом C_m 1 г/л; 4) Олеат натрия с льняным маслом C_m 4 г/л; 5) Олеат натрия с льняным маслом C_m 8 г/л; 6) Олеат натрия с льняным маслом C_m 20 г/л.

Рис. 1. Влагоёмкость угольной пыли при использовании различных реагентов

Эксперимент показал, что влагоёмкость угольной пыли различается в зависимости от используемого смачивающего состава. При обработке пыли водой показатель влагоёмкости составляет 53% – наименьший показатель из всех исследуемых модельных систем. При этом, данное значение достигается в течение 2,5 минут.

Для увеличения смачиваемости частиц пыли применяли натриевую соль олеиновой кислоты. Добавление олеата натрия закономерно приводит к некоторому повышению влагоёмкости угля (56%).

Более существенное повышение влагоёмкости (до 60%) и скорости смачиваемости (на 30-35%) наблюдается при использовании раствора олеата натрия с добавкой льняного масла в качестве реагента, способного вызывать слипание частиц посредством средства полярности масла и частиц угля, кроме того под действием кислорода воздуха и ультрафиолетового излучения способного полимеризоваться, образуя более прочную связь между частицами угля.

Литература

1. Бортников С.В., Горенкова Г.А. Смачиватель для подавления угольной пыли // Патент РФ № 2689469 С1. Патентообладатель ФГБОУ ВО «ХГУ им. Н.Ф. Катанова». 2019. Бюл. № 16.
2. Ковшов С. В., Гридина Е. Б., Ильяшенко И. С. Способ пылеподавления на открытых угольных складах // Патент РФ № 2683014 С1. Патентообладатель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». 2019.



Методика определения значения вязкости жидкости по диаметру растекающейся капли

Воронова Н.О., Ермолаев Е. В., Каширин Н. В.

Студент, 2 курс магистратуры

Марийский государственный университет / институт цифровых технологий, физико-математический факультет, Йошкар-Ола, Россия

E-mail: nadezhdav997@gmail.com

В технологии производства металлокерамических корпусов интегральных микросхем существует операция металлизации для создания токопроводящих дорожек. Металлизация производится по средством нанесения на поверхность керамики вольфрамовой металлизационной пасты через сетчатый трафарет. Качество металлизации определяется многими факторами, одним из которых является вязкость металлизационной пасты. Используемые в технологии металлизационные пасты имеют вязкость 2000 Пуаз и более. Контролировать вязкость такой пасты достаточно сложная задача, поскольку серийно выпускаемые вискозиметры не позволяют работать со сверхвязкими неньютоновскими жидкостями.

В работе мы представляем разработанную нами конструкцию прибора для измерения вязкости сверхвязких неньютоновских жидкостей и результаты измерения вязкости металлизационной пасты.

Принцип действия нашего прибора основан на явление растекания вязкой жидкости по горизонтальной поверхности под действием приложенной сверху стационарной нагрузки. Измеряемой величиной является диаметр растекшейся капли. В эксперименте снималась зависимость диаметра капли от времени растекания.

Задача о течение вязкой жидкости под нагрузкой рассматривается в гидродинамике [1]. Для разработанного нами прибора мы получили зависимость радиуса растекающегося капли от времени [2]:

$$Pt = \frac{3\pi\eta}{32R_0^4 h_0^2} (R^8 - R_0^8)$$

Результаты измерения диаметра растекающейся капли металлизационной пасты от времени, построенные в координатах $(R^8 - R_0^8) = f(t)$, показывают, что экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на прямую линию, что подтверждает достоверность полученного нами выражения. Эксперименты с пастами разной вязкости показывают, что изменяется наклон зависимости $(R^8 - R_0^8) = f(t)$.

Таким образом, предложенная нами методика позволяет получить численные значения вязкости металлизационной пасты, достаточные для контроля пригодности пасты к дальнейшей металлизации по значению ее вязкости.

Литература

1. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. –М.: Химия, 1979. – 304 с.
2. Ермолаев Е.В., Воронова Н.О. Метод определения численного значения динамической вязкости по диаметру растекания капли исследуемого вещества. / Е.В.Ермолаев, Н.О.Воронова // Рецензируемый научный журнал «Тенденции развития науки и образования». – Самара, 2020. –№63, ч.1. – С.75-80.





Оценка адсорбции ингибиторов коррозии с помощью моделирования коррозионной системы

Галкина А.Н., Юнусов Т.И., Власова В.Д.

Студент, 1 курс магистратуры

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
Москва, Россия*

E-mail: alexandragalkina14@gmail.com

Одним из широко используемых способов для подавления процесса коррозии является добавление в агрессивную среду ингибиторов коррозии, обладающих поверхностно-активными свойствами [1]. При оценке их работы важным показателем является защитный эффект, значение которого зависит от способности ингибитора к адсорбции.

В данной работе оценка адсорбции молекул ингибитора на стальной поверхности исследовалась с помощью определения изменения межфазного натяжения кислотной среды в процессе проведения коррозионных испытаний. В качестве объекта исследования был выбран ингибитор ИК-1, содержащий в своем составе четвертичные аммониевые соединения.

На первом этапе была определена скорость коррозии металла в 5, 10, 15% мас. соляной кислоте с добавлением ИК-1 в концентрации 0,5%мас. гравиметрическим методом. По убыли массы стальных пластин вычислено количество железа, перешедшее в раствор. В кислотных составах, прошедших коррозионные испытания, было определено значение межфазного натяжения.

Следующим шагом были приготовлены солянокислотные составы 5, 10, 15% мас., содержащие ингибитор коррозии ИК-1 в концентрациях 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5%мас, а также определенное на первом этапе количество железа. В приготовленных составах измерялось межфазное натяжение и исходя из полученных результатов были построены калибровочные кривые.

Далее, основываясь на калибровочных графиках, используя из первого этапа показатели межфазного натяжения составов и значения убыли массы, проводились математические вычисления методом линейной интерполяции. В результате были получены величины, соответствующие количеству ингибитора, оставшегося в растворе и, соответственно на стальной поверхности. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что в соляной кислоте адсорбция ингибитора ИК-1 уменьшается с увеличением концентрации кислоты.

Литература

1. Малкольм А. Келанд. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: пер. с англ. яз. 2-го изд.; под ред. ЛА Магадовой //СПб.: ЦОП «Профессия. – 2015.





Эмульсионный подход к снижению вязкости тяжелой нефти при помощи микрофибриллярной целлюлозы

Горбачева С. Н., Ильин С. О.

Младший научный сотрудник

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия*

E-mail: svetlana.gorbacheva.1994@mail.ru

В последние десятилетия в связи с постепенным истощением запасов легкой нефти все большее внимание привлекает процесс добычи и транспортировки тяжелой нефти. Однако проблемой остается высокая вязкость последней, поскольку она приводит к повышению энергетических и материальных затрат на добычу и транспортировку нефти к месту переработки. Одним из способов снижения вязкости нефти является ее эмульгирование в воде. Однако высокая концентрация асфальтенов в тяжелой нефти, которая препятствует получению прямых эмульсий, представляет собой существенную проблему.

Как правило, в результате нефтедобычи из скважин получают эмульсии типа вода-в-нефти, поскольку в качестве эмульгатора для таких систем выступают поверхностно активные асфальтеновые фракции. Для того чтобы инициировать инверсию фаз, которая привела бы к получению прямой эмульсии нефть-в-воде, недостаточно использовать традиционные поверхностно активные вещества из-за действия асфальтенов, для преодоления которого в данной работе предлагается использование твердых частиц.

В работе в качестве эмульгатора применяли водную дисперсию микрофибриллярной целлюлозы и додецилсульфат натрия с целью получения эмульсий нефть-в-воде. При этом использование только микрофибриллярной целлюлозы позволяет получить прямую эмульсию с содержанием нефти до 40 об. %, в то время как совместное использование додецилсульфата натрия с целлюлозой – высококонцентрированную прямую эмульсию с содержанием тяжелой нефти до 80 об. %. Полученные эмульсии характеризуются низким значением предела текучести и эффективной вязкости, что позволяет осуществлять их транспортировку существующими нефтепроводными линиями.

Данная работа была выполнена за счет средств Российского научного фонда, проект № 19-79-10283.





Планарные композитные материалы на основе оксида графена и производных полидиацетилена

Гусарова Е.А.^{1,2}, Звягина А.И.², Кузьмина Н.В.², Александров А.Е.²,
Аверин А.А.², Калинина М.А.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: liisagus@mail.ru

Ультратонкие проводящие системы на основе органических соединений в настоящее время находят широкое применение за счет низкой стоимости материалов и большого синтетического разнообразия органических молекул. Особый интерес представляют проводящие элементы на основе восстановленного оксида графена (вОГ), который получают из дешевого и простого в получении оксида графена (ОГ) путем химического или термического восстановления. Однако структура вОГ содержит большое количество дефектов, что негативно сказывается на проводящих характеристиках материала. В данной работе мы предлагаем «залечивать» данные дефекты с помощью полимера 10,12-пентакозадиинной кислоты (ПДК) для увеличения проводящих характеристик покрытий вОГ. Планарное строение ультратонкой системы ПДК/вОГ позволит обеспечить сопряжение двух компонентов и протекание тока по латерали без потери заряда в толще образца.

Ранее нами было показано, что благодаря наличию гидрофильных и гидрофобных участков, ОГ способен к самопроизвольному формированию адсорбционных слоев на межфазной границе масло/вода [1]. В данной работе органическая фаза была заменена на тонкий слой раствора ПДК в гексане, что не повлияло на способность ОГ адсорбироваться на межфазной границе. Для получения ультратонких покрытий ПДК/ОГ кремниевую или кварцевую подложку подгружали в гидрозоль ОГ, настилали сверху слой ПДК в гексане, а затем вынимали подложку с низкой скоростью. Полученные композиты ПДК/ОГ подвергали УФ-облучению для полимеризации ПДК и последующему микроволновому нагреву для восстановления ОГ. Присутствие обоих компонентов в полученных пленках подтверждается наличием характеристических полос ПДК и вОГ в спектрах поглощения. По данным атомно-силовой микроскопии толщина таких покрытий составляет около 5 нм, что соответствует двухслойной пленке ПДК на поверхности монослоя ОГ. Равномерность распределения ПДК по поверхности вОГ подтверждается СЭМ-изображениями и картированием с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. По результатам измерений проводимости было показано увеличение электропроводящих характеристик композитов ПДК/вОГ по сравнению с проводимостью монослоев вОГ за счет «залечивания» дефектов системы при введении молекул ПДК.

Таким образом, в данной работе разработана новая методика получения ультратонких электропроводящих композитных материалов на основе оксида графена и ПДК путем их переноса с межфазной границы на твердые подложки при комнатной температуре. Совокупность полученных свойств делает такие системы перспективными объектами для органической электроники. Также разработанный подход позволяет заменить ПДК на другие олигомерные ПАВ, тем самым варьируя свойства композитов в широком диапазоне.

Литература

1. Zvyagina A. I. et al. Fabrication of uniform monolayers of graphene oxide on solid surfaces //Surface Innovations. – 2019. – Т. 7. – №. 3–4. – С. 210-218..





Получение наночастиц золота в присутствии гуанозинмонофосфата и аденозинтрифосфата

Доминник Е.Е., Иванова Н.К.

Студентка, 1 курс специалитета

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

Москва, Россия

E-mail: dominnikjr@gmail.com

Наночастицы золота, стабилизированные биомолекулами, привлекают большой исследовательский интерес ввиду их потенциального применения в разработке биосенсоров, катализе, доставке лекарств и визуализации [1]. Известно, что бициклические пурины лучше адсорбируются на поверхности золота, чем моноциклические пиримидины и ввиду этого могут выступать более эффективными стабилизаторами НЧ золота ($G > A > C > T$) [2]. Ввиду этого в данной работе исследовалось образование НЧ золота в присутствии гуанозинмонофосфата (GMP) и аденозинтрифосфата (AdTP).

Для получения металлических НЧ перед введением восстановителя проводили предварительную инкубацию между металлическими реагентами и нуклеотидом и наблюдали за процессом образования комплекса по спектрам поглощения. Для этого были приготовлены системы $\text{HAuCl}_4\text{-GMP}$ и $\text{HAuCl}_4\text{-AdTP}$ в соотношении 1:1, в образцах создавали нейтральный pH (6-7) с помощью добавления Na_2CO_3 . После смешения образцов в спектрах поглощения наблюдали постепенный рост в области 300-400 нм и изменение окраски образцов с бледно-желтого до темно-оранжевого, что указывает на формирование комплексов нуклеотид- HAuCl_4 . При концентрации 2 мМ и соотношении 1:1 для системы GMP- HAuCl_4 рост полосы 400 нм наблюдали в течение примерно 10 дней и в течение 15 дней для системы AdTP- HAuCl_4 , после указанного времени изменений в спектре поглощения не наблюдалось.

После установления равновесного состояния в системе, полученные комплексы восстанавливали с помощью NaBH_4 с избытком в 2 и в 5 раз относительно концентрации HAuCl_4 и более мягким восстановителем – цитратом натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. При этом в спектре поглощения наблюдалось появление пика плазмонного резонанса. Согласно корреляции между длиной волны максимума плазмонного резонанса и размером наночастиц золота [3], можно сделать предварительный вывод о размере полученных частиц. Полученные данные представлены в таблице.

Положение максимума плазмонного резонанса и размера частиц при различных условиях восстановления комплекса нуклеотид- HAuCl_4

Система	Восстановитель		
	$\text{NaBH}_4\text{:HAuCl}_4$ 2:1	$\text{NaBH}_4\text{:HAuCl}_4$ 5:1	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{:HAuCl}_4$ 10:1
GMP- HAuCl_4	530~ 48 нм	530-550, ~ 48-82 нм	—
AdTP- HAuCl_4	530, ~ 48 нм	520-535, ~ 10-60 нм	539 нм, ~ 66 нм

Литература

1. Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* 2004, 104, 293–346.
2. Kimura-Suda H. et al. Base-dependent competitive adsorption of single-stranded DNA on gold // *J. Am. Chem. Soc.* 2003, №125.30 p. 9014-9015.
3. Haiss W. et al. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV– Vis spectra // *Analytical chemistry.* 2007. № 79.11 p. 4215-4221.





Изучение солюбилизирующего эффекта полимерного β -циклодекстрина по отношению к сульфасалазину

Елисеев С.С.^{1,2}, Агафонов М.А.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

E-mail: eliseevserg16@gmail.com

Одной из немаловажных причин слабой эффективности многих лекарственных препаратов является то, что, попадая в организм человека, молекулы действующего вещества не достигают клетки-мишени. Частой причиной подобного является недостаточная растворимость фармакологически активного ингредиента в биологических средах живого организма. Появляется необходимость проведения исследований, направленных на повышение растворимости лекарств.

На сегодняшний день существует достаточно много методов улучшения растворимости, но из-за различных физико-химических особенностей лекарственных соединений для каждого из них необходим индивидуальный подход. Одним из таких подходов является получение водорастворимых комплексов, которые представляют собой межмолекулярные ассоциаты молекул лекарственного соединения и лиганда, которые связаны ковалентными или относительно слабыми нековалентными связями. В качестве лигандов возможно использование различных гидрофильных полимеров. Особый интерес в последнее время представляют производные циклодекстрина.

Полимерный β -циклодекстрин обладает уникальными физико-химическими свойствами, такими как хорошая растворимость в воде, низкая токсичность и низкий иммунный ответ. В качестве лекарственного соединения был выбран сульфасалазин (SSZ) – сульфамидное производное месалазина, обладающее иммуносупрессивным, противовоспалительным и бактерицидным действием. Сульфасалазин имеет серьезные побочные эффекты, такие как нефро- и гепатотоксичность. Кроме того, из литературных источников известно, что сульфасалазин имеет низкую растворимость в воде, поэтому обычно назначается в больших дозировках, что усиливает эти побочные эффекты. Исходя из этого, улучшение растворимости сульфасалазина представляет актуальность данной работы.

Целью исследования было изучение влияния полимерного β -циклодекстрина на растворимость сульфасалазина в буферных растворах с физиологическим значением pH. Определение растворимости проводилось экспериментально методом изотермического насыщения при 25 °С. На основе полученных экспериментальных данных были построены и проанализированы диаграммы растворимости сульфасалазина при различных концентрациях полимерного β -циклодекстрина в растворе.

В ходе работы установлено, что полимерный β -циклодекстрин проявляет солюбилизирующий эффект по отношению к сульфасалазину, тем самым повышая его растворимость в буферных растворах с pH=1.6 и pH=6.8. В кислой среде солюбилизирующее действие полимерного β -циклодекстрина является более выраженным и усиливается с увеличением доли полимера в растворе. Наблюдаемый эффект обусловлен взаимодействием сульфасалазина с полимерным β -циклодекстрином. Вероятно, взаимодействие полимера с нейтральной формой SSZ, присутствующей в кислой среде (pH=1.6) является более предпочтительным по сравнению с анионной формой, преобладающей при pH=6.8. По всей видимости, ионизация препятствует проникновению молекулы сульфасалазина в полость циклодекстрина. Солюбилизирующее действие полимерного β -циклодекстрина обсуждается в сравнении с эффектом природного β -циклодекстрина.



Синтез термически стабильных адсорбентов на основе цеолита LSX

Жирнова Е.Д.

Студент, 5 курс специалитета

Башкирский государственный университет,

химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: zed61198@gmail.com

Цеолиты часто называют «минералами XXI века» за их уникальные каталитические, адсорбционные и ионообменные свойства. Они используются во многих промышленных процессах, в том числе происходящих при высоких температурах. Термообработка может приводить к значительной аморфизации кристаллических решеток цеолитов, сопровождающейся резким снижением значений удельной поверхности и суммарного объема пор, как следствие приводит к пагубному воздействию на их адсорбционные свойства. В настоящее время в литературе отсутствует достаточно информации о поведении цеолита LSX различного дисперсного состава при термической обработке. Поэтому, цель работы, заключалась в сравнении термической стабильности низкомолекулярных цеолитов LSX различной дисперсности.

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

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

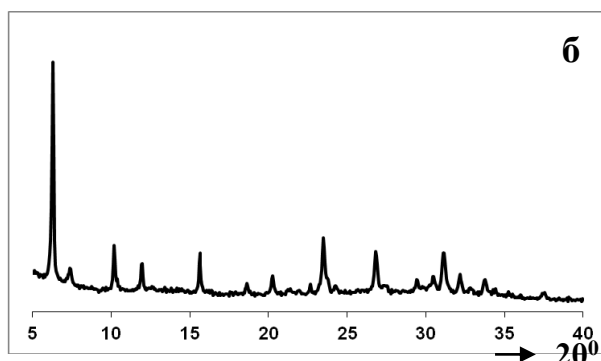
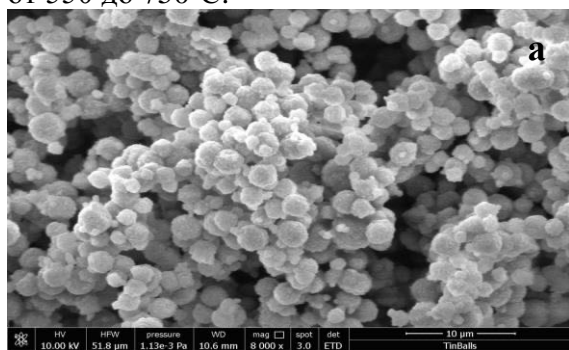


Рисунок 1. СЭМ при увеличении в 8000 раз (а) и РФА(б) термически стабильного цеолита NaKLSX после термообработки при 750°C .

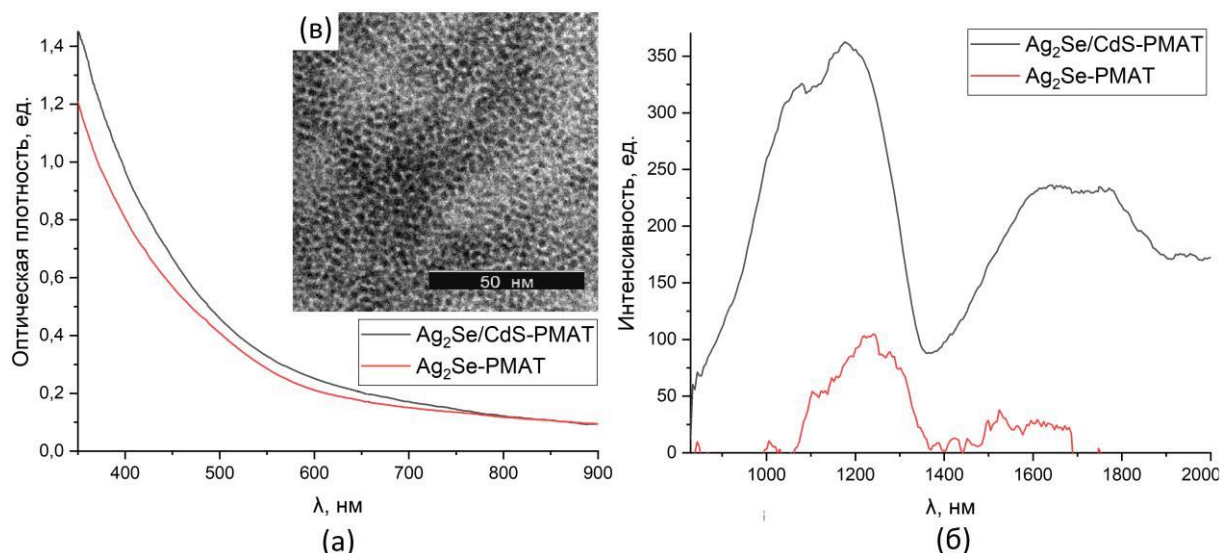
Литература

1. I.N.Pavlova, O. S. Travkina, G. F. Gariyeva //The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form// Petroleum Chemistry, 2020, Vol. 60, No. 8, pp. 903–908.

Флуорофоры для ближней ИК–области на основе $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CdS}$ квантовых точек**Иодчик А.Г., Громчакова П.А.***Студент, 5 курс специальность фундаментальная химия**Белорусский государственный университет,**химический факультет, Минск, Беларусь**E-mail: iodchik98@mail.ru*

Квантовые точки с фотолюминесценцией (ФЛ) в диапазоне 1000–1300 нм являются перспективными флуорофорами для визуализации глубоких тканей *in vivo*. [1] В данной области электромагнитного спектра наблюдается наименьшее поглощение биополимерами излучения и наибольшая его проникающая способность. Наночастицы Ag_2Se имеют люминесценцию в ближней ИК–области и являются биосовместимыми, что делает их оптимальными кандидатами для биомедицинских приложений. Классические методы их синтеза предполагают использование триалкилфосфинов и имеют ряд недостатков: низкие квантовые выходы люминесценции и полидисперсность получаемых частиц. [2] Современный подход базируется на использовании комплекса селен–октадецен и частично устраняет недостатки классических методик. [3]

В данной работе были синтезированы квантовые точки (КТ) Ag_2Se со средним размером 3,5 нм и $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CdS}$ типа «ядро–оболочка», а также проведена их дальнейшая инкапсуляция в амфифильный полимер PMAT (поли[малеиновый ангидрид-алт-тетрадецен]) для диспергирования в воде. Синтез ядер Ag_2Se осуществлялся по модифицированной методике с использованием комплекса селен–октадецен. [3] При этом синтез оболочки осуществлялся методом ALD (atomic layer deposition), что позволило увеличить квантовый выход ФЛ в 2,5 раза по сравнению с ядрами Ag_2Se . Было установлено, что при одинаковых концентрациях наночастицы с оболочкой, диспергированные в водной фазе, обладают в 3,5 раза более высокой интенсивностью ФЛ, чем без оболочки (тушение ФЛ в 1,9 раза при переводе в водную фазу в случае $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CdS}$ и в 3,3 раза для Ag_2Se соответственно).



Рисунок–1. (а), (б) – спектры поглощения и ФЛ водного коллоидного раствора КТ Ag_2Se и $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CdS}$, инкапсулированных в PMAT, (в) – ПЭМ изображение наночастиц Ag_2Se .

Литература

1. Petryayeva E., Algar R., Medintz I. Quantum Dots in Bioanalysis: A Review of Applications Across Various Platforms for Fluorescence Spectroscopy and Imaging // *Applied Spectroscopy* 2013, №67 (3). p. 215–252.
2. Zhu C., Jiang P., Pang D.W. Ag_2Se Quantum Dots with Tunable Emission in the Second Near-Infrared Window // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013, №5 (4). p. 1186–1189.
3. Shi L., Zhu C., He H., Tian Z. Near-infrared Ag_2Se quantum dots with distinct absorption features and high fluorescence quantum yields // *RSC Adv*. 2016, №6. p. 38183–38186.

**Получение наночастиц золота в присутствии углеродных квантовых точек****Каракчиева А. О.***Студентка, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет**Москва, Россия**E-mail: karakchievaa21@gmail.com*

Наночастицы золота представляют большой научный интерес, поскольку могут быть использованы в медицине, в частности, для разработки биосенсоров на их основе. Это возможно вследствие уникальных оптических свойств, которые сильно зависят от морфологии частиц. В свою очередь, размером и формой частиц золота можно эффективно управлять, изменяя условия восстановления золотохлористоводородной кислоты (природа и концентрация восстановителя, растворитель, природа и содержание стабилизатора и др.). Из литературы известно, что синтез в присутствии углеродных квантовых точек служит перспективным методом получения наночастиц золота, причем можно варьировать их структуру в зависимости от концентрации прекурсора [1]. В то же время особенности получения наночастиц золота в присутствии углеродных наночастиц пока еще до конца не изучены.

В данной работе мы синтезировали углеродные квантовые точки гидротермальной обработкой двух органических прекурсоров – аскорбиновой кислоты и глюкозы. Получение углеродных квантовых точек было доказано изучением ИК и УФ спектров поглощения продуктов, их флуоресцентных свойств, а также определением размера частиц методом динамического светорассеяния.

Оба типа углеродных квантовых точек обладают восстановительными свойствами по отношению к золотохлористоводородной кислоты. Смешение водного раствора этого соединения с дисперсией углеродных квантовых точек приводит к образованию наночастиц золота размером 10–80 нм, что доказано методами электронной спектроскопии поглощения и просвечивающей электронной микроскопией. Следует отметить, что исходная глюкоза в кислой среде при комнатной температуре не восстанавливает золотохлористоводородную кислоту, то есть восстановительные свойства углеродных наночастиц, полученных термоллизом глюкозы, связаны с присутствием функциональных групп, образующихся в результате термоллиза.

Было показано, что увеличение содержания углеродных квантовых точек в реакционной смеси приводит к уменьшению размера наночастиц золота, образующихся в результате восстановления, что можно связать с более эффективным связыванием стабилизирующих углеродных наночастиц с наночастицами золота.

Предварительные эксперименты по разделению углеродных квантовых точек методом диализа показали, что продукты гидротермальной обработки аскорбиновой кислоты и глюкозы являются сложными смесями продуктов, содержащих наряду наночастицами размером порядка 100 нм (фиксируемыми методом светорассеяния) также более низкомолекулярные объекты, способные проникать через мембраны с порогом отсека 1000 и 14000 Да. Наночастицы золота, образующиеся в результате восстановления выделенными фракциями углеродсодержащих продуктов, отличаются по размеру и форме.

Литература:

1. Amit Jaiswal, Prateek Kumar Gautam, Siddhartha Sankar Ghosh, Arun Chattopadhyay Carbon dots mediated room-temperature synthesis of gold nanoparticles in poly(ethyleneglycol) // J Nanopart Res (2014) 16:2188





Влияние флокулянтов анионного, катионного и неионного типов на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов из растворов электролитов

Каут Т.И., Бродский В.А., Малькова Ю.О.

Студентка, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: tanyakaut@yandex.ru

В настоящее время в условиях роста населения и промышленного производства наблюдается нехватка чистой воды, соответствующей как нормам СанПиН, так и техническим требованиям предприятий. Поэтому важной задачей является развитие существующих способов очистки загрязнённой воды. Особенно остро стоит задача очистки промышленных сточных вод, оказывающих негативное воздействие на экосистему. Одним из перспективных электрохимических методов водоочистки является метод электрофлотации. Он основан на физико-химических и электрохимических явлениях и способен удалять из водных растворов загрязнения, относящиеся к первому классу опасности, а именно тяжелые и цветные металлы (Cr, Fe, Se, V, Cu, Co, Sb, Ni, Cd, Hg, As, Pb, Zn и т. д.) [1]. Электрофлотация как метод снижения концентраций металлов успешно применяется в различных отраслях промышленности, но особенно стоит отметить применение метода в минерально-сырьевой отрасли, где отходом являются воды с высоким содержанием солей (NaCl, Na₂SO₄ и т.д.) [2].

Целью исследования было изучение влияния флокулянтов различной природы на физико-химические свойства и процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов из концентрированных электролитов. В процессе работы была смоделирована система с содержащая ионы Al³⁺-Cu²⁺-Pb²⁺-Ni²⁺-Zn²⁺ (с суммарной концентрацией 100 мг/л, соотношение металлов 1:1) и соли - NaCl, Na₂SO₄ (суммарно 100 г/л в соотношении 1:1). Экспериментально установлено оптимальное значение pH для процесса электрофлотации - 8. При данном значении были определены значения степеней извлечения всех металлов без флокулянтов, а так же в присутствии флокулянтов различной природы (анионные, катионные, неионные) с концентрацией 5мг/л. Объёмная плотность тока составляла 0,4 А/л. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) определялась остаточная концентрация металлов в растворе, по которой рассчитывалась степень извлечения α, %.

Таблица

Зависимость степени извлечения металлов α, % системы Al³⁺-Cu²⁺-Pb²⁺-Ni²⁺-Zn²⁺ от природы флокулянта

Флокулянт	α, %					Сост, мг/л				
	Al ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
Без флокулянта	16,6	12,8	24,2	18,8	44,2	47,3	17,5	18,7	20,3	26,1
Анионный (Superfloc A-110)	23,9	15,9	22,9	20,6	1,4	45,1	16,8	15,5	19,5	29,6
Катионный (Superfloc C-454)	74,3	84,6	89,4	68,5	73,3	5,08	2,8	2,73	7,25	4,7
Неионный (Superfloc N-300)	23,2	42,2	33,9	28,6	20,8	41,8	10,9	11,6	18,1	22,2

Из представленных экспериментальных данных видно, что катионный флокулянт марки С-454 смогли повысить начальную степень извлечения с 20% до 80% что можно объяснить сдвигом заряда частиц дисперсной фазы потенциала в область изоэлектрической точки и последующим укрупнением дисперсной фазы.

Литература

1. Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., & Ansarpour, M. (2017). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. ChemBioEng Reviews, 4(1), 37–59.
2. Eckenfelder, W. W., & Updated by Staff. (2006). Wastewater Treatment. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. p. 1-10.





Изучение влияния таурохолата натрия на фармакологически значимые свойства сульфасалазина

Кислинская Е.Е.,^{1,2} Агафонов М.А.,¹ Делягина Е.С.^{1,2}

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: ekaterinakislinskaja@gmail.ru

В настоящее время для изучения поведения лекарственных соединений в организме человека используются биорелевантные среды. С их помощью возможно учесть важные особенности поведения лекарственных соединений в среде, максимально приближенной к условиям *in vivo*. Биорелевантные среды FaSSGF (Fasted State Simulated Gastric Fluid, pH=1.6) и FaSSIF (Fasted State Simulated Intestinal Fluid, pH=6.8), моделируют состав желудочного и кишечного сока, соответственно. Одним из главных компонентов данных сред является соль таурохолевой кислоты – таурохолат натрия (NaTCl). В водном растворе он обладает способностью к мицеллообразованию, в связи с этим интересно проследить его влияние на фармакологически значимые свойства лекарств. В качестве лекарственного соединения нами был выбран сульфасалазин (SSZ) – противовоспалительный и антибактериальный препарат, который применяется для лечения ревматоидного артрита, язвенного колита и болезни Крона.

Целью нашего экспериментального исследования было изучение влияния таурохолата натрия на растворимость и мембранную проницаемость SSZ в буферных растворах с физиологическим значением pH. Растворимость SSZ в буферных растворах (pH=1.6 и pH=6.8) была определена методом изотермического насыщения при 25 °С. Коэффициенты мембранной проницаемости SSZ были определены с помощью диффузионной ячейки Франца с использованием целлюлозной мембраны (MWCO 12kDa) в буферном растворе pH=7.4 при 37 °С.

Установлено, что в присутствии таурохолата натрия растворимость сульфасалазина повышается за счет его включения в мицеллы NaTCl. Возрастание растворимости SSZ в буферном растворе pH=1.6 более выраженное по сравнению с фосфатным буферным раствором pH=6.8. Выявленное различие обусловлено разным ионизационным состоянием SSZ. В кислой среде SSZ находится в молекулярной форме, взаимодействие которой с мицеллами таурохолата натрия более предпочтительно по сравнению с анионной формой SSZ, присутствующей при pH=6.8.

При изучении мембранной проницаемости было обнаружено, что с ростом концентрации NaTCl в растворе коэффициенты проницаемости SSZ уменьшаются. Вероятно, взаимодействие SSZ с мицеллами NaTCl затрудняет диффузию SSZ через мембрану.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект №18-43-370025).





Влияние поверхностно-активных веществ на электростатический вклад в стабилизацию водных суспензий одностенных углеродных нанотрубок

Кисорец Е.Л

Студентка, 1 курса магистратуры

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия*

E-mail: e.kisorets@g.nsu.ru

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются одной из уникальных модифицирующих добавок для придания композитным материалам целевых электропроводящих, оптических и/или механических свойств. Важной технологической проблемой их использования является процесс диспергации пучков ОУНТ и стабилизации получаемых дисперсных концентратов. Особенно остро эта проблема стоит для водных суспензий, в которых гидрофобные свойства поверхности ОУНТ напротив стягивают тонкие волокна в более крупные структуры. Добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) уменьшает натяжение на поверхности раздела фаз ОУНТ-вода, обеспечивая инверсию смачивания. Кроме того, адсорбированные на поверхности нанотрубок ПАВ создают барьер для агломерации за счет электростатического и стерического отталкивания. Электростатическое отталкивание определяется наличием заряда и двойного электрического слоя на поверхности ОУНТ. Для оценки заряда поверхности нанотрубок, а значит и для оценки стабильности можно использовать значение дзета-потенциала (ζ -потенциал) – есть оно превышает ± 30 мВ, то, как правило, это характеризует высокую стабильность коллоидного раствора к агломерации [1].

В связи с этим, целью данной работы стало определение дзета-потенциала водных суспензий на основе анионного (Tamol N9401, натриевая соль нафталин-сульфоновой кислоты) и полимерного (Brij L23, полиоксиэтилен лауриловый эфир) ПАВ и их смеси. Для этого была приготовлена серия суспензий ОУНТ на основе чистого анионного, полимерного ПАВ, а также их смесей в различных соотношениях. В качестве метода диспергирования применялся ультразвуковую обработку ОУНТ в растворе ПАВ. В проведенной ранее работе было установлено, что основным критерием, определяющим качество диспергирования и стабильность суспензии при хранении, является соотношение ПАВ. Определено, что для суспензий с использованием смеси ПАВ оптимальным является совместное добавление Brij и Tamol в соотношении 1:1. В суспензиях с чистым Tamol и смесью Tamol + Brij заряд поверхности является достаточным для успешной стабилизации частиц, тогда как полимерный ПАВ не обеспечивает необходимо высокий заряд поверхности. Измеренные значения дзета-потенциала коррелируют со степенью седиментационной стабильности, что отражено в таблице 1. Кроме того, падение стабильности также может быть обусловлено укрупнением среднего размера частиц, что отчетливо наблюдается по кривым распределения частиц, полученных методом динамического рассеяния света.

Таблица 1 – Значения ζ -потенциала частиц ОУНТ в суспензиях и их седиментационная стабильность в зависимости от состава используемых ПАВ.

ПАВ в суспензии	ζ -потенциал, мВ	Стабильность, %
1% Tamol	-56	95
0,5% Tamol + 0,5% Brij	-38	86
1% Brij	-18	65

Научный руководитель – канд. хим. наук М.А. Кулагина.

Литература

- Xu R., Wu Ch., Xu H., Particle size and zeta potential of carbon black in liquid media // Carbon, V. 45(14), 2007, P. 2806-2809.





Изучение фазового поведения индивидуальных n-алканов, нефтей и нефтяных парафинов оптическим методом

Кособреева А.А., Иванова Д.Д.

Студентка, 4 курс бакалавриата

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: akosobreeva@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования фазового поведения некоторых индивидуальных n-алканов, нефтей и нефтяных парафинов выполненные оптическим методом. В основе используемого оптического метода лежит измерение температурной зависимости интенсивности рассеянного света на водной дисперсии исследуемого вещества. При этом характерный размер дисперсной фазы, фазовое поведение которой исследуется, порядка 100 нм. Устойчивая водная дисперсия для такого рода исследований была приготовлена при помощи ультразвукового диспергирования небольшого количества исследуемого вещества в воде. Ранее данный оптический метод был успешно применен для определения температур фазовых переходов (плавление, кристаллизация, ротаторные фазы) серии нормальных алканов от C₁₈H₃₈ до C₄₂H₈₆ [1-3].

В данной работе для полученных с помощью оптического метода результатов о температурах фазовых переходов нефтей и нефтяных парафинов проведено сравнение с результатами, полученными для этих образцов методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Показано хорошее совпадение результатов, полученных двумя экспериментальными методами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-80007.

Литература

1. Ivanova D.D., Kuryakov V.N., Sedenkov P.N., Tkachenko A.N. Determination of phase transition temperatures (melting, crystallization, rotator phases) of n-alkanes by the optical method // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020.
2. Ivanova D.D., Kuryakov V.N. Crystallization Behavior of Pure n-Alkane (n-Nonadecane) in a form of Nanoemulsion [Electronic resource] // International Journal of Nanoscience. 2019. DOI: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0219581X19400325>.
3. Ivanov E., Gushchin P., Kuryakov V., Novikov A., De Sanctis Lucentini P.G., Semenov A., Stoporev A., Varfolomeev M., Zaripova Y. Comparison of micro-DSC and light scattering methods for studying the phase behavior of n-alkane in the oil-in-water dispersion [Electronic resource] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10001-9>.





Электрокинетические характеристики кварцoidных стеклообразных материалов, допированных серебром, в 1:1 зарядных электролитах

Кузнецова А.С.,^{1,2} Ермакова Л.Э.,¹ Гирсова М.А.,² Антропова Т.В.²

Аспирант, 1 год обучения

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

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Пропитка высококремнеземных пористых стекол (ПС) солями различных металлов с последующей дополнительной обработкой (температурной, лазерной и др.) является в настоящее время наиболее распространенным методом получения как пористых нанокомпозитов, так и кварцoidных (спечённых до схлопывания пор) наноструктурированных материалов. Интерес к стеклам, легированным соединениями серебра в наноразмерном состоянии, обусловлен возможностью их применения в нанобиотехнологиях, сенсорике, фотонике. Поскольку функциональные свойства материалов, которые в процессе использования контактируют с растворами электролитов, зависят от процессов, происходящих на границе раздела фаз, то представляло интерес исследовать и сопоставить электрокинетические характеристики силикатных (КС-8В) и легированных иодидом серебра (КС-Ag) кварцoidных стекол в 0.01 М растворах NaNO_3 [1] и AgNO_3 .

Электрокинетический потенциал (ζ^S) рассчитывали из значений электрофоретической подвижности U_e частиц, найденных методом лазерного доплеровского электрофореза, по уравнению Смолуховского. Установлено, что зависимости $|\zeta^S|$ – pH для легированной иодидом серебра силикатной матрицы расположены ниже (кривые 2 и 4), чем для не модифицированного кварцoidного стекла (кривые 1 и 3) практически во всей исследуемой области pH (рис. 1).

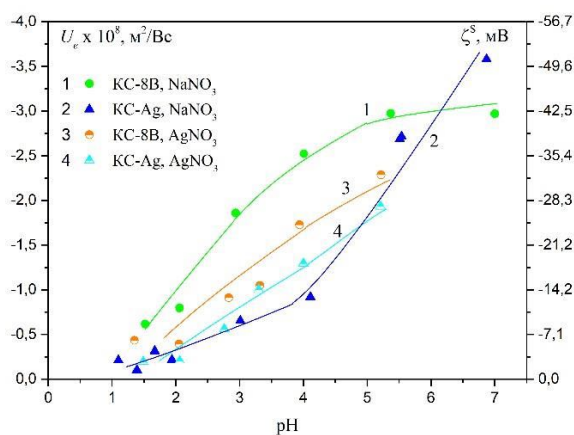


Рис. 1 Зависимость электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала силикатных (кривые 1 и 3) и допированных серебром кварцoidных стекол (кривые 2 и 4) в 0.01 М растворах NaNO_3 [1] и AgNO_3 .

Литература

1. Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Гирсова М.А., Антропова Т.В. Структурные характеристики и электрокинетический потенциал стеклообразных материалов, легированных иодидом серебра // Физика и химия стекла. 2021, Т. 47, №4. В печати.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00544а). Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии». Часть работы, касающаяся синтеза исследованных материалов, выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № АААА-А19-119022290087-1).



Periodic Self-Assembly of Multilayer Polyelectrolyte Complex Coacervate Membranes for Flexible Low-Voltage Electronics

Кухтенко Е.В.,¹ Шиловских В.В.¹, Николаев К.Г.¹, Иванов А.С.¹, Скорб Е.В.¹

Студент, 2 курс бакалавриата

¹Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, научно-образовательный центр ИнфоХимии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ekuxtenko@gmail.com

The layer-by-layer self-assembly technique enables the sequential deposition of multilayer films driven by electrostatic interactions of oppositely charged polycations and polyanions [1]. Mixing oppositely charged synthetic polyelectrolytes spontaneously yields a hydrated complex, or polyelectrolyte coacervate [2], which morphology, stability and properties strongly depend on the precipitate ion content [3].

The main objective of our research was to describe patterned supramolecular structures and the electrochemical properties of poly(ethyleneimine) (PEI) and sodium poly(sodium-4-styrenesulfonate) (PSS) insoluble polyelectrolyte multilayers with controllable spatial geometry. It has been observed that ranging polyelectrolyte concentrations and polymer molar weights significantly affected the speed of membrane formation, as well as the size and density of derived layered structures. Obtained periodic precipitation bands have been stated to satisfy a spacing law, implying that the mechanism underlying multilayer polyelectrolyte coacervate membrane formation is related to a Liesegang-type one (Fig. 1).

The integration of the obtained PEI — PSS self-assemble with eutectic gallium-indium eGaIn (75 wt% Ga, 25 wt% In) led to the formation of a reconfigurable electronic component interface with the controllable system response, assessed by cyclic voltammetry (CV). Registered current-voltage curves confirmed the formation of a proper diode component, exhibiting non-identical behaviour in dependence on the investigated self-assembly geometry and ion content, which defined the thickness of an insoluble gallium compound layer between the electrode surface and the gel. It has been experimentally revealed that the electrical behaviour of a multilayer polyelectrolyte film markedly differs from that of individual membrane components, as well as of an initially precipitated PEI — PSS coacervate, distributed in the 1-% agarose gel.

Thus, layer-by-layer self-assembly has been proven to enable the formation of various derivatives with the desirable properties of specificity, distinct geometry, charge characteristics and electrical behaviour. The feature of periodic structures mimicking, as well as the exhibition of timely responses to tiny variations propel the development of advanced structure- and composition-controllable systems, like the investigated self-assembled PEI — PSS multilayers, which may be subsequently integrated into sophisticated products to meet the demands of modern bioengineering and flexible electronics.

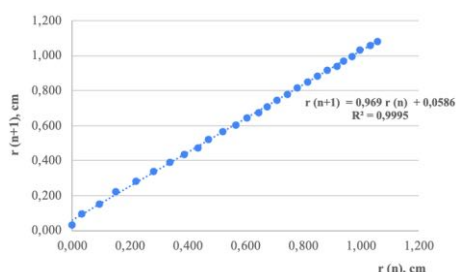
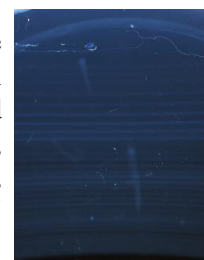


Figure 1. (a) Kinetics of the distance from the boundary of the reaction beginning to the position of the n^{th} band (b) The multilayer PEI — PSS membrane, composed of $M_w(\text{PEI}) = 750,000 \text{ Da}$, $M_w(\text{PSS}) = 1,000,000 \text{ Da}$, $c(\text{PEI}) = 2.5 \text{ g/L}$, $c(\text{PSS}) = 1.25 \text{ g/L}$, $c(\text{NH}_4\text{F})$



Литература

- Whitesides, G.M. Self-Assembly at All Scales // Science. 2002, №295(5564), p. 2418–2421.
- Wang, Q., Schlenoff, J. B. The Polyelectrolyte Complex/Coacervate Continuum // Macromolecules. 2014, №47(9). p. 3108–3116.
- Schlenoff J.B., Yang, M., Digby Z. A., Wang Q. Ion Content of Polyelectrolyte Complex Coacervates and the Donnan Equilibrium // Macromolecules. 2019, №52(23), p. 9149–9159.



Фазовое поведение и межфазное натяжение в трехкомпонентных системах «вода–метанол–галогеналкан»

Кучиерская А.А.¹, Сайфутдинова А.Р.¹

Аспирант, 2 год обучения

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Москва, Россия

E-mail: k.alexandra.a@ya.ru

Липидное сырье является одним из самых удобных для переработки природных источников энергии. В настоящее время липиды используются как пищевые продукты, биологически активные добавки, сырье для производства биотоплив. Извлечение липидов из биомассы осуществляется путем их экстракции трехкомпонентными системами растворителей, например, «хлороформ–метанол–вода» [1–3]. Применяемые на данный момент методики экстракции основаны на эмпирических данных, в то время как фазовые равновесия и закономерности изменения межфазного натяжения в этих системах остаются недостаточно исследованными. Детальное изучение тройных систем позволит проводить оптимизацию методик экстракции для высокоэффективного разделения фаз и выделения целевых компонентов из различных видов природного сырья.

В рамках данной работы было изучено фазовое поведение и межфазные явления в системах «вода–гидротроп–гидрофоб», где в качестве гидротропа выступал метанол, а в качестве гидрофобных компонентов галогеналканы: хлороформ и дихлорметан. Положение границ расслоения и критических точек в системах было определено методом волюметрического титрования.

Межфазное натяжение для двухфазных образцов тройных систем было измерено методом вращающейся капли. Состав равновесных фаз был определен исходя из их плотностей путем интерполяции на основе данных о плотностях образцов, полученных при переходе из двухфазного состояния в однофазное в ходе титрования. Были получены зависимости межфазного натяжения, а также плотности и динамической вязкости фаз от равновесного содержания метанола. Зависимости межфазного натяжения были аппроксимированы кроссоверной изотермой, ранее предложенной для систем, в которых роль гидротропа играл *трет*-бутанол [4,5]. Кроссоверная изотерма сочетает функции быстрого падения межфазного натяжения в области низких концентраций гидротропа и постепенного обращения в ноль межфазного натяжения при стремлении состава системы к критическому. Таким образом, было показано, что кроссоверная изотерма хорошо описывает изменение межфазного натяжения в системах с различными гидротропами и гидрофобными компонентами, что демонстрирует универсальный характер поведения гидротропа на границе раздела «вода–масло».

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10388). Авторы выражают благодарность руководителю проекта Новикову А.А. за продуктивное обсуждение.

Литература

- 1 Bligh, E.G., Dyer, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification // Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. 1959, 37. p. 911-917.
- 2 Minnikin, D. E., Collins, M. D., Goodfellow, M. Fatty acid and polar lipid composition in the classification of *Cellulomonas*, *Oerskovia* and related taxa // Journal of Applied Bacteriology. 1979, 47(1). p. 87-95.
- 3 Tindall, B. J. Lipid composition of *Halobacterium lacusprofundi* // FEMS microbiology letters. 1990, 66(1-3). p. 199-202.
- 4 Novikov, A.A. et al. Dual action of hydrotropes at the water/oil interface // The Journal of Physical Chemistry C. 2017, 121(30). p. 16423–16431.
- 5 Novikov, A. A. et al. Generic nature of interfacial phenomena in solutions of nonionic hydrotropes // Langmuir. 2019, 35(41). p. 13480–13487.



**Синтез медьсодержащих наночастиц в липосомах на основе диолеилфосфохолина****Лившиц С.О., Заборова О.В.***Студент, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: s.livshitz05@gmail.com*

Металлические наночастицы широко применяются в различных отраслях. Так, медные наночастицы используются как катализаторы; на их основе получают токопроводящие чернила. Благодаря бактерицидным свойствам наночастицы меди, серебра и золота применяются в биомедицинских целях, а также используются для диагностики. Наиболее распространенным методом получения металлических наночастиц является электролиз, однако образующиеся наночастицы необходимо стабилизировать. Одним из способов стабилизации металлических наночастиц является включение их в липосомы (сферических бислойных липидных везикул). Однако включение заранее полученных наночастиц в липосомы имеет ряд недостатков: раствор необходимо очистить от невключенных наночастиц и пустых липосом. Более того, крупные наночастицы могут разрушить липидный бислой, что приводит к образованию мицелл. Другим способом стабилизации металлических наночастиц в липосомах является непосредственное восстановление солей металлов внутри липосомы [1].

Данная работа посвящена изучению формирования медьсодержащих наночастиц в липосомах, состоящих из диолеилфосфохолина, под воздействием различных восстановителей (гидразина, цитрата натрия и др.). Для этого получали липосомы разных размеров, заполненные раствором CuSO_4 . Размер липосом определяли методом динамического рассеяния света. Далее к липосомам добавляли исследуемые восстановители. За образованием медных наночастиц следили спектрофотометрически.

Работа выполнена при поддержке гранта 21-73-20144

Литература

1. Lee, J-H, Shin, Y., Lee, W., Whang, K., Kim, D., Lee, P., Choi, J., Kang, T. General and programmable synthesis of hybrid liposome/metal nanoparticles // Science Advances. 2016, №2. p. e1601838



Зависимость кинетики осаждения нанопластинок серебра на полимерные плёнки от зета-потенциала плёнки и её моделирование методом Монте Карло

Малаховский П.О., Муравский Д.И.

Аспирант 2 года обучения специальности «Химия твёрдого тела»

Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь

E-mail: pashkamusic@gmail.com

Важной задачей для создания наносенсоров является создание монослоёв латерально-ориентированных нанопластинок серебра (НПС). Ранее мы разработали методику электростатического осаждения водных коллоидных НПС непосредственно из раствора на плёнку метакрилатного сополимера, содержащую третичные аминогруппы (ТАГ), позволяющую спектрометрией измерить поверхностную концентрацию (C_s) НПС [1]. На рис. 1а представлена кинетика осаждения НПС из растворов с одинаковым рН и концентрацией НПС на плёнки, содержащие разное количество ТАГ. Методом вращающегося диска измерены поверхностные зета-потенциалы (ПЗП) плёнок (рис. 1б).

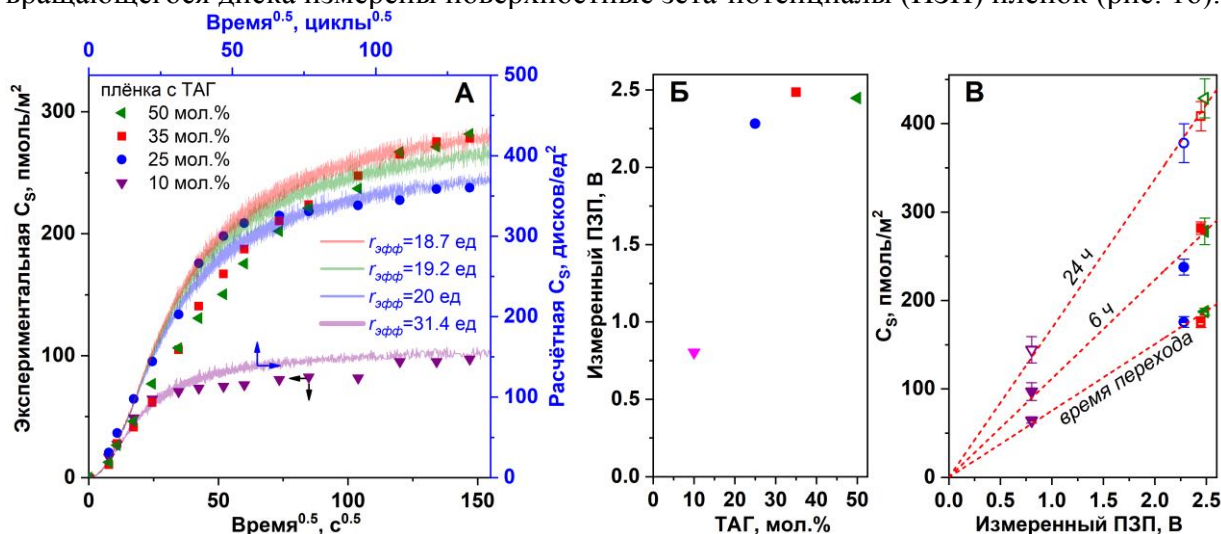


Рисунок 1. (а) Экспериментальные и смоделированные кинетические кривые осаждения НПС на плёнки с различным содержанием ТАГ, (б) ПЗП плёнок сополимера, (в) зависимость C_s для различных времён осаждения от ПЗП плёнок.

Как видно, переход от линейного диффузионно-контролируемого к адсорбционно-контролируемому режиму происходит в разные моменты времени и при разных C_s на разных сополимерах. Кроме того, в моменте перехода и во втором режиме наблюдается линейная зависимость C_s от ПЗП чистых плёнок (рис. 1в). Это происходит из-за компенсации ПЗП плёнки зета-потенциалом адсорбированных НПС. Мы смоделировали кинетические кривые *ab initio* с помощью метода Монте Карло, где жёсткие диски адсорбировались на условной площадке по рекурсивному алгоритму случайной последовательной адсорбции [2]. Мы изменяли квадрат эффективного радиуса, занимаемого каждым диском, обратно пропорционально ПЗП плёнки ($\text{ПЗП} = 1/r_{эфф}^2$). Симулированные кинетические кривые хорошо соответствуют экспериментальным данным (рис. 1а). Таким образом, мы впервые показали зависимость максимальной C_s НПС от ПЗП плёнки сополимера, интерпретировали её как изменение $r_{эфф}$ и продемонстрировали возможность моделирования осаждения НПС по алгоритму случайной последовательной адсорбции методом Монте Карло.

Литература

1. Malakhovsky, P. Optical Properties of Laterally Oriented Self-Assembled Monolayers of Silver Nanoplatelets on Cationic Polymers // Int. J. of Nanosci.: Short reviews. 2019, №18(3&4). 1940050 (3 p.).
2. G. Zhang. Precise algorithm to generate random sequential addition of hard hyperspheres at saturation // Phys. Rev. E. 2013, №88(5). 053312 (9 p.).

**Исследование водонефтяной эмульсии нефти Киенгопского месторождения****Мансур.Г.**

Аспирант, 3 курс

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,

Факультет химической технологии и экологии,

Москва, Россия

E-mail: rebel_angel1900@hotmail.com

Образование устойчивых водонефтяных эмульсий (ВНЭ) является одной из основных проблем при добыче и транспортировке сырой нефти. Целью настоящей работы является исследование агрегативной устойчивости (АУ) 40%-ной водонефтяной эмульсии нефти Киенгопского месторождения, её реологического поведения и определение состава природных стабилизаторов, выделенных из межфазного слоя ВНЭ.

Искусственную ВНЭ получали путем интенсивного (1500 об/мин) перемешивания нефти Киенгопского месторождения (плотность 913 кг/м³) и модельной пластовой воды (250 г/л) в течение 10 мин при комнатной температуре. АУ определяли методом центрифугирования, стабилизаторы из межфазного слоя выделяли по методике [1]. Реологические свойства определяли с использованием Rheotest® RN4.1 в диапазоне температур 10–50 °С при скорости сдвига 0–30 с⁻¹.

Полученная эмульсия характеризуется 100% АУ и содержит 0,39% природных стабилизаторов в межфазном слое ВНЭ, представленных преимущественно асфальтенами (97,2%).

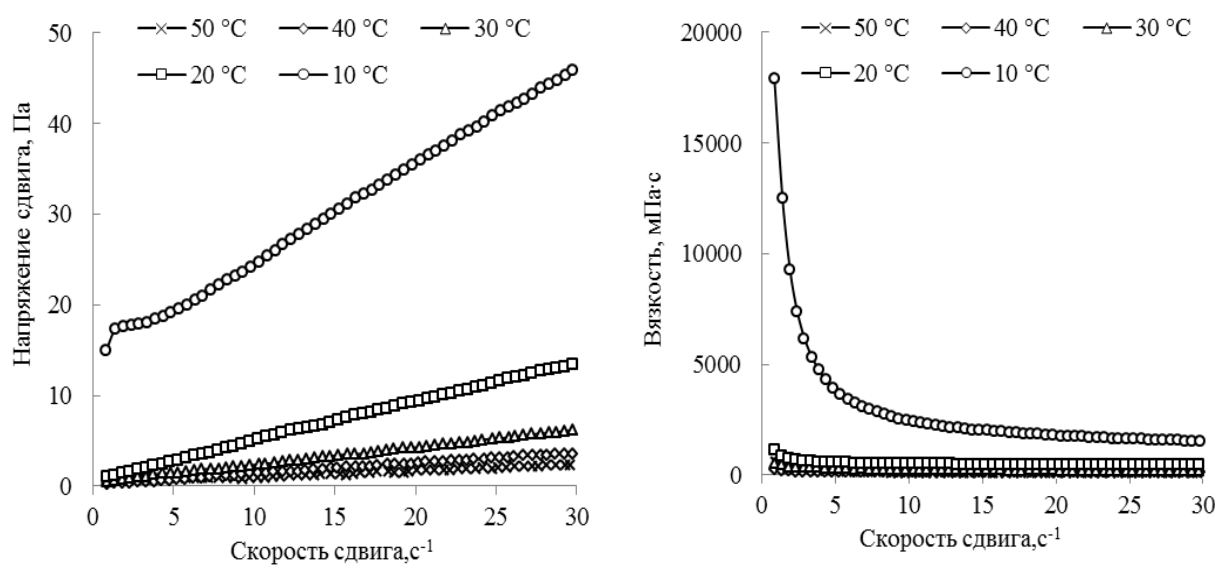


Рис. 1. Реологические кривые 40% водонефтяной эмульсий нефти Киенгопского месторождения

Из рисунков видно два разных поведения ВНЭ в пределах выбранных диапазонов скорости сдвига. При высоких температурах 40%-ная ВНЭ ведет себя как ньютоновская жидкость. При температуре 10 °С для эмульсии характерно неньютоновское течение, вязкость сильно возрастает, проявляются аномально-вязкие свойства.

Полученные результаты имеют практическое значение для понимания поведения обводненной нефти в процессе ее добычи и транспортировки, а так же для выбора оптимального метода регулирования вязкостно-температурных характеристик устойчивой ВНЭ.

Литература

1. Петров, А.А. Методика выделения природных стабилизаторов нефтяных эмульсий/ А.А. Петров, Г.Н. Позднышев, С.И. Борисов // Нефтяное хозяйство. – 1971. – № 10. – С.52 - 56.





Спектроскопический метод для определения размера частиц наполнителя в суспензиях

Маркова А.И.

Аспирант, 3 года

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

E-mail: alenamarkova1992@gmail.com

В настоящее время дисперсные системы, в частности суспензии, получили широкое применение и распространение. Однако для контроля однородности распределения частиц и их размера в матрице требуются сверхбыстрые методы, а также доступность и эффективность. Нами предлагается простой, доступный и эффективный спектроскопический метод, основанный на анализе рассеивающей компоненты электромагнитного излучения, проходящего через образец, позволяющий определить средний размер и распределение рассеивающих частиц по размерам.

Целью настоящей работы являлось выяснение возможности использования спектроскопического метода во всем оптическом диапазоне (УФ, видимая и ИК области спектра) для исследования морфологии суспензий, как важного представителя дисперсных систем.

Спектры образцов регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Equinox 55 (Bruker) в режиме пропускания в диапазоне 400-7000 см⁻¹. Обработку спектральных данных осуществляли с помощью программ Opus и Origin. Регистрация спектров суспензии осуществлялась на УФ спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific» в диапазоне 200 – 1100 нм с использованием кварцевого стекла. Контроль размера частиц и их распределения по размерам оценивали независимым методом микроскопии на оптическом микроскопе «Nuregion-1000» фирмы «Bruker».

В качестве образцов исследования были выбраны суспензии, приготовленные на основе вазелинового масла, наполненные слюдой, покрытой тонким слоем TiO₂ и Fe₂O₃, в концентрациях 4, 10, 20, 30, 40 и 50%, и BaSO₄ с содержанием по массе 5, 10, 20, 30, 40 и 50%. Для получения однородной дисперсной системы в ступке перетирались оба компонента, матрица и наполнитель, в течение 5 мин при комнатной температуре. Анализ среднего размера частиц наполнителя и их распределения по размерам осуществляли с помощью разработанного ранее и развиваемого нами спектроскопического метода, идея которого заключается в выделении в спектре рассеивающей компоненты, связанной с ослаблением излучения, падающего на образец, за счет рассеяния на частицах наполнителя [1]. Если размер d рассеивающих частиц совпадает с длиной волны λ падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате которого в спектре наблюдается характерный «перегиб» (дифракционное рассеяние $d=\lambda$). Основными методом оценки морфологии суспензий являлись УФ и ИК спектроскопия. Для контроля спектроскопических данных использовали методы оптической микроскопии.

Установлено, что эффект рассеяния проявляется в спектре образца тем сильнее, чем больше отличаются друг от друга показатели преломления и наполнителя. Показано, что с ростом концентрации дисперсной фазы происходит агрегация твердых частиц наполнителя в суспензии.

Таким образом, спектроскопический подход, предложенный для оценки размеров и распределения частиц в жидкой матрице, может быть с успехом использован для изучения морфологии суспензий.

Работа выполнена при финансовой поддержке германо-российской программы G-RISC в рамках научного проекта № L-2021a-1_d на оборудовании ЦКП ТвГУ.

Литература

1. А.И. Маркова, М. В. Ярусов, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87, N 6. С. 880.



Влияние катионов щелочных металлов на агрегативную устойчивость коллоидных растворов гидрофильных нанопластин серебра

Минаков Е.А.¹, Малаховский П.О.²

Студент, 5 курс специалитета

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

²Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь

E-mail: admiral.vorcosigan@gmail.com

Нанопластины серебра (НПС) уже зарекомендовали себя как многофункциональный материал в биосенсорике и биомедицине [1]. Одной из трудностей для их использования остаётся коллоидная стабильность растворов НПС [2]. В данной работе изучалось влияние катионов щелочных металлов на агрегативную устойчивость гидрофильных НПС. НПС, синтезированные по методике [3], были обработаны 11-меркаптоундекановой кислотой (МУК). Влияние катионов изучалось путём добавления аликвоты водного коллоидного раствора НПС к фосфатному буферу (0,02М, рН 8,0), содержащего Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ . В качестве раствора сравнения использовался коллоидный раствор НПС в деионизированной воде.

На Рис. 1, (а) изображены спектры экстинкции коллоидных растворов НПС, содержащих различные катионы, через 3 часа после начала эксперимента. Наблюдается значительное снижение интенсивности и уширение плазмонного пика для образца, содержащего Na^+ , что свидетельствует о появлении коллективных эффектов (агрегации НПС). Снижение интенсивности пика и его уширение для других образцов также наблюдается, но в существенно меньшей степени, что свидетельствует о большей агрегативной устойчивости образцов. Эти факты подтверждаются данными об изменении среднего гидродинамического размера частиц, измеренного методом динамического рассеяния света, с течением времени (Рис.1 (б)). Это свидетельствует о наличии специфического взаимодействия ионов Na^+ с НПС, покрытыми МУК, при рН 8,0, что приводит к агрегации частиц.

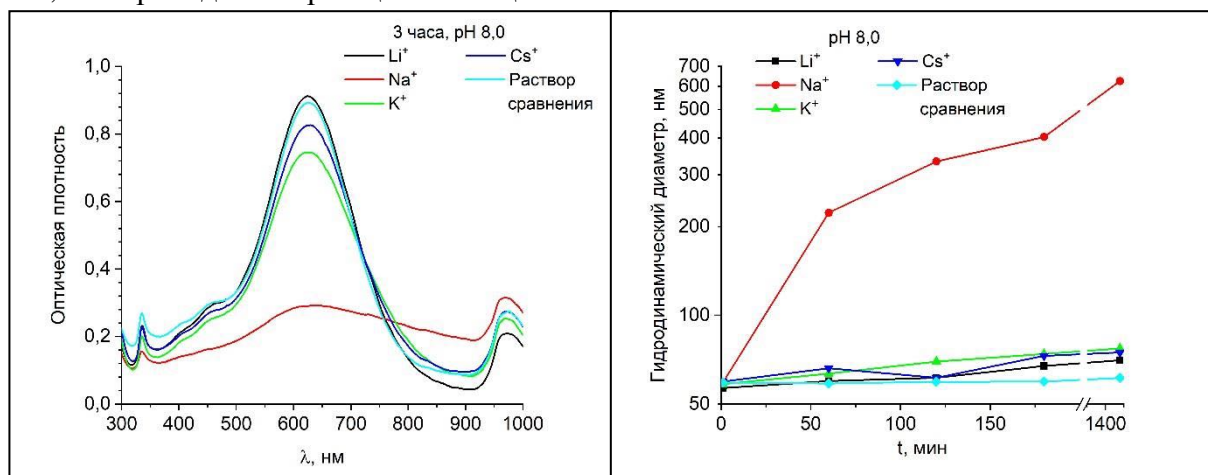


Рис. 1. (а) Спектры экстинкции образцов, через 3 часа после начала эксперимента, (б) зависимость среднего гидродинамического размера частиц от времени в исследуемых образцах

Литература

1. Stewart, M. Nanostructured Plasmonic Sensors // Chem. Rev. 2008, №108(2), p. 494-521.
2. Fernando, I. Impact of pH on the stability, dissolution and aggregation kinetics of silver nanoparticles // Chemosphere. – 2018.
3. Zou, X. Surface-Enhanced Raman Scattering Studies on Aggregated Silver Nanoplates in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, № 43. – P. 21545–21550



Сравнение эффективности сорбции и структурных характеристик фульвокислот на гидрофобных сорбентах Bondesil PPL и Bondelut PPL

Молодых А.А., Мельникова С.В., Хрентугова А.Н.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alex-molod@yandex.ru

Гуминовые вещества, и, в частности, фульвокислоты составляют значительную часть органического вещества озер и океанов [1]. Они играют важную роль в биологических и химических процессах (комплексообразование с тяжелыми металлами и пестицидами, перенос электронов), происходящих в водной среде [2]. Структура органического вещества воды может дать информацию о его источниках и его цикле в водной экосистеме. Основной проблемой, связанной с выделением растворенного органического вещества (РОВ), является их малая концентрация в природных водах, а также высокая концентрация солей, присутствие которых может помешать определению их структурных характеристик. Одним из наиболее удобных способов выделения РОВ является твердофазная экстракция, так как этот метод прост в исполнении и позволяет достигнуть эффективности от 40 до 70% [3].

В настоящее время для твердофазной экстракции РОВ используют коммерчески доступные картриджи Bondelut PPL (Agilent Technologies), наполненные сорбентом, представляющим из себя модифицированный сополимер стирола и дивинилбензола. Максимальная масса сорбента в таких картриджах 5 грамм. Однако для получения количества вещества, необходимого для проведения ЯМР спектроскопии, нужна большая масса сорбента. В связи с этим, в нашей работе предлагается использовать насыпной сорбент Bondesil PPL (Agilent Technologies).

Таким образом, цель данной работы – показать взаимозаменяемость сорбентов Bondelut PPL и Bondesil PPL, сравнив эффективность сорбции и структурные характеристики фракций, полученных выделением на указанных сорбентах.

Фульвокислоты (Humintech, Германия) были приготовлены с концентрацией 50 мг/л при pH 2. Опыт был проведен в трехкратной повторности. Перед началом работы картриджи были активированы последовательным пропусканием метанола и воды при pH 2 по методике [3]. Фульвокислоты были пропущены через картриджи с помощью вакуумного манифолда. Далее картриджи были обессолены, и сорбированные фульвокислоты смыты метанолом. Из метанольного экстракта было получено сухое вещество.

Для определения эффективности сорбции использовали метод ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C . Для сравнения молекулярно-массового распределения была проведена гель-проникающая хроматография. Методом УФ-спектроскопии показано, что эффективность сорбции составила $55\pm 3\%$ и $42\pm 3\%$ для Bondelut PPL и Bondesil PPL соответственно. Таким образом, в результате эксперимента удалось показать, что исследуемые сорбенты являются взаимозаменяемыми.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№ 21-77-30001)

Литература

1. Thurman, E.M., Organic Geochemistry of Natural Waters, Netherlands, 1985
2. Zhrebker, A.Ya., Perminova, I.V., Konstantinov, A.I., Extraction of Humic Substances from Fresh Waters on Solid-Phase Cartridges and Their Study by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry // Journsl of Analitical Chemistry, Vol. 71, No 4, 2016, p. 372-378
3. Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter from seawater // Limnol. Oceanogr.: Methods 6, 2008, p.230-235



Определение эффективного показателя преломления лигандного слоя меркаптокислот на наночастицах и нанопластинах серебра

Муравский Д.И., Малаховский П.О.

Студент 5 года обучения специальности «Фундаментальная химия»

Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь

E-mail: dmitry_murausky@mail.ru

Известно, что спектральное положение плазмонных пиков наночастиц (НЧС) и нанопластин серебра (НПС) чувствительно к показателю преломления (ПП) среды [1]. Нами изучалось влияние ПП лигандных оболочек тиолов на красный сдвиг. Так, мы обрабатывали водные коллоидные НЧС диаметром 4.5 и 35 нм, а также НПС диаметром 35 и толщиной 7 нм набором меркаптокарбокислот (МКК) и регистрировали их спектры экстинкции. При обработке наблюдался длинноволновый спектральный сдвиг и уширение плазмонных пиков, различное для каждой МКК (рис. 1а).

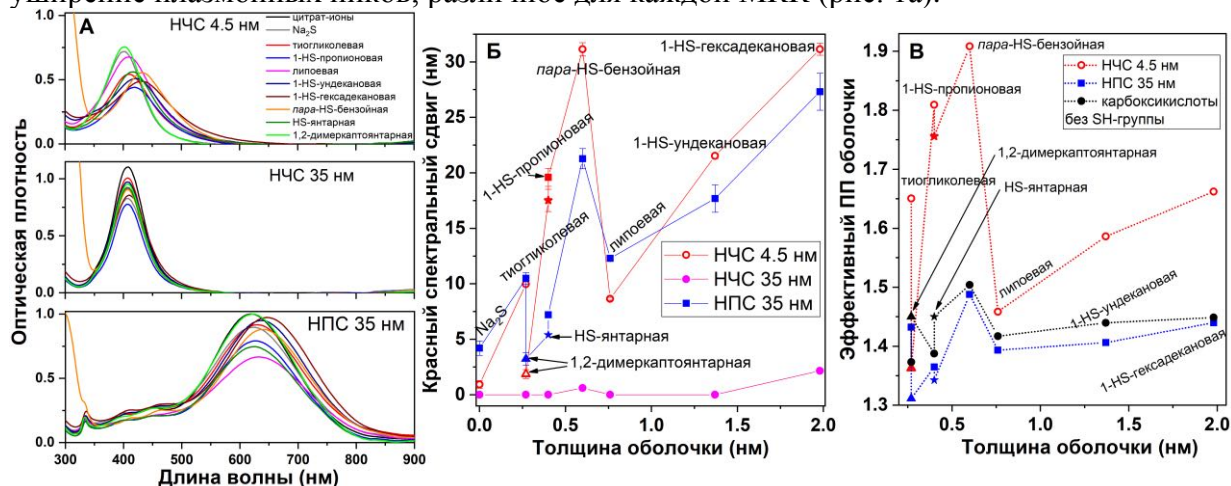


Рис. 1. (а) спектры экстинкции НЧС и НПС до и после обработки МКК, (б) величины красных сдвигов, (в) расчётные эффективные ПП оболочек МКК.

На рис. 1б видно, что величина красного сдвига зависит от толщины оболочки МКК. Толщина оболочки определялась по длине молекулы МКК с учётом угла наклона алкильных цепей 12° [2]. Мы предположили, что на сдвиг влияет также эффективный показатель преломления оболочки. С помощью теории Ми и численных методов были рассчитаны максимумы пиков экстинкции наносферы и наноэллипсоида Ag без оболочки, а также с оболочкой различной толщины с фиксированными ПП [3]. Размер наносферы и наноэллипсоида соответствовали размерам реальных НЧС/НПС, а ПП континуума – реальному ПП (1.33). Мы предположили, что вклад субмонослоя тиольных групп в красный сдвиг одинаков для всех МКК и равен сдвигу при обработке Na_2S . Это позволило вычесть этот вклад из сдвига, линейной интерполяцией рассчитать значение эффективного ПП оболочки и соотнести эффективные ПП оболочек МКК и ПП соответствующих карбокислот без HS-группы (рис 1в). Для НПС расчётный эффективный ПП для каждой МКК близок к значению ПП карбокислоты в чистом виде, в случае НЧС 4.5 нм наблюдается сильное отличие. Для НЧС 35 нм сдвигов почти не наблюдается, рассчитать эффективный ПП невозможно. Таким образом, впервые показано, что красный сдвиг пропорционален как толщине СОМ, так и эффективному ПП СОМ. Также показана эффективность НПС в качестве субстратов для сенсорики.

Литература

1. Mock, J. J. Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles // Nano Lett. 2003. №3(4), p. 485–491.
2. Vericat, C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System // Chem. Soc. Rev. 2010, №5(39). p. 1805–1834.
3. Farafonov, V.G. An Ellipsoidal Model for Small Multilayer Particles // Opt. Spectrosc. 2018, №124. p. 237–246.

Упорядоченные покрытия из супрамолекулярных нанопроводов из краун-замещенного двухпалубного фталоцианината лютеция и ПАВ
Наумова А. Д.,^{1,2} Звягина А. И.,² Кузьмина Н. В.,² Мартынов А. Г.,² Горбунова Ю. Г.,² Калинина М. А.²

Студентка, 1 курс бакалавриата

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

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

E-mail: alena.nau@mail.ru

Разработка методов создания упорядоченных покрытий из одномерных органических полупроводников (нанопроводов) представляет собой одну из актуальных проблем органической электроники, решение которой позволит интегрировать органические проводники в реально работающие устройства с планарной архитектурой. Решение этой задачи возможно с помощью ароматических соединений, которые могут собираться в протяженные агрегаты за счет π - π стекинга. Среди таких соединений фталоцианины являются одними из наиболее перспективных для создания органических нанопроводов. Они обладают обширной сопряженной электронной системой, обеспечивающей возможность эффективного переноса заряда, термической и химической стабильностью, а также возможностью тонко настраивать их физико-химические свойства за счет модифицирования структуры.

В данной работе продемонстрирована возможность организации одномерных супрамолекулярных агрегатов из двухпалубного тетра-(15-краун-5)-замещенного фталоцианината лютеция ($\text{Lu}(\text{PcCr}_4)_2$) в упорядоченные ультратонкие пленки с помощью технологии Ленгмюра-Блоджетт за счет добавления трет-бутиламина при синтезе супрамолекулярных агрегатов. Для получения нанопроводов использовали простую методику – к смеси $\text{Lu}(\text{PcCr}_4)_2$ и трет-бутиламина добавляли тетрафенилборат калия. В такой системе происходит самопроизвольная координация краун-эфирных групп соседних молекул $\text{Lu}(\text{PcCr}_4)_2$ ионами калия, в результате чего формируются протяженные одномерные агрегаты. Полученные нанопровода организовывали в монослои на поверхности жидкости и переносили на твердые подложки по технологии Ленгмюра-Блоджетт. По данным атомно-силовой микроскопии введение ПАВ не только способствует растеканию гидрофобных агрегатов по поверхности водной субфазы с образованием упорядоченных ультратонких слоев, но и позволяет контролировать размер агрегатов, варьируя соотношения фталоцианината и трет-бутиламина в системе. (Рис.1) С увеличением доли ПАВ размер агрегатов возрастает, в то время как морфология пленок изменяется от нитевидной непрерывной структуры до отдельных нанопроводов, иммобилизированных в слое ПАВ.

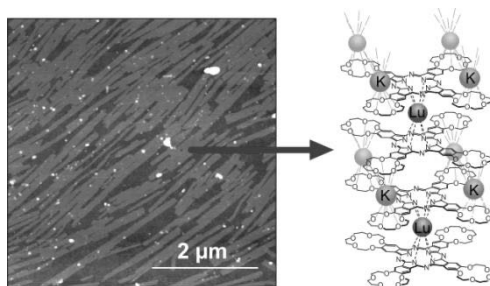


Рис. 1 Атомно-силовое изображение монослоя нанопроводов на основе $\text{Lu}(\text{PcCr}_4)_2$ и схематическое изображение структуры нанопровода.

Предложенная стратегия может быть использована для получения упорядоченных покрытий из одномерных агрегатов на основе других классов органических соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№19-73-00025)



Структура и состав продуктов микроволновой активации серосодержащей дисперсной системы на основе Тритон Х-305

Павлюк А.Н., Соболев П.С.

Студент, 1 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: ann172588@yandex.ru

Особое внимание в настоящее время уделяется проблеме переработки и утилизации серосодержащих отходов. Одним из перспективных способов переработки является создание полимеров на основе элементной серы [1–3]. Эмульсионная полимеризация, инициированная микроволновым излучением, может стать альтернативным методом создания полимера, при котором соблюдается сочетание эффективности и экологичности производства [4].

Поэтому целью работы являлось изучение воздействия микроволнового нагрева на серосодержащую гетерогенную систему. Гетерогенная система была приготовлена на основе эмульгатора Тритона Х-305, являющегося неионогенным поверхностно-активным веществом, органическая фаза представлена бензолом. Приготовление эмульсии осуществлялось путем ультразвукового и механического диспергирования. Термическое инициирование процесса проводилось с помощью микроволновой системы Biotage Initiator+, с помощью которой подбирались оптимальные значения температур и давления. После проведения микроволнового нагрева серосодержащей гетерогенной системы был получен и выделен серосодержащий осадок для изучения его структуры методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6510 LV SSD X-MAX с приставкой зондового микроанализа и напылительной установкой JEOL.

Электронные изображения полученного осадка позволяют говорить о присутствии сферических частиц с размерами 170–200 мкм. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что элементный состав полученных сферических частиц представлен преимущественно серой; углерод и кислород присутствуют в незначительном количестве.

Литература

1. Сабиров Р.Ф., Махоткин А.Ф. Анализ известных способов переработки серы в серобетон, сероасфальт и другие продукты // Вестник Казанского технологического университета. 2016. № 20. С. 69–72.
2. Колосницын В.С., Карасева Е.В. Литий-серные аккумуляторы. Проблемы и решения // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 5. С. 548–552.
3. Seh Z.W., Sun Y., Zhang Q., Cui Y. Designing high-energy lithium-sulfur batteries // Chemical Society Reviews. 2016 V. 45. №. 20. – P. 5605-5634.
4. Тарасова Н.П., Занин А.А., Соболев П.С., Павлюк А.Н. «Зелёные» подходы к переработке серосодержащих отходов // Теоретическая и прикладная экология. – 2020. – №. 4. – С. 100-105.





**Влияние содержания восстановителя в системе на состав и устойчивость
молибденовых синей**
Полубояринова К.К.

Аспирант 2 года обучения

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», факультет естественных наук, кафедра коллоидной химии, Москва, Российская Федерация
E-mail: amalieleon@gmail.com

Молибденовые сини – это полиоксометалатные комплексы, в которых молибден имеет переменную степень окисления между +5 и +6. Их получают частичным восстановлением высших оксидов и солей молибдена в кислой среде, при этом они образуют устойчивые дисперсные системы, в которых частицы представляют собой молекулярные кластеры нанометровых размеров. Они могут иметь различную форму и состав в зависимости от типа восстановителя и состава дисперсионной среды.

Молибденовые сини рассматриваются как перспективные прекурсоры высокодисперсных нитридов и карбидов молибдена, востребованных в катализе. Однако и сами молибденовые сини проявляют каталитические свойства (например, в оксифункционализации алканов). Их часто используют в качестве аналитических агентов для обнаружения фосфатов, арсенатов и германатов, в настоящее время рассматривается возможность применять молибденовые сини в противоопухолевой терапии благодаря соответствию требованиям к контейнерам для адресной доставки лекарств и свойствам локализованного плазмонного резонанса. Поэтому определение оптимальных условий синтеза молибденовых синей является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение влияния восстановителя в системе на состав молибденовых синей и их агрегативную и химическую устойчивость. В качестве восстановителя выступала кристаллическая аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$, а источником молибдена служил водный раствор гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 2H_2O$. Соляная кислота использовалась в качестве регулятора pH. Были синтезированы группы образцов с мольными соотношениями металл/восстановитель $[R]/[Mo]=0,6; 1; 2$, в пределах группы синтезирован ряд образцов с различным содержанием соляной кислоты в системе $[H]/[Mo]: 0,3; 0,6; 0,8; 1; 2$.

Размеры частиц в синтезированных образцах были охарактеризованы методом фотон-корреляционной спектроскопии. Выводы о преобладающей форме кластеров в каждом образце и о составе молибденовых синей были сделаны на основании анализа электронных спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, а также с помощью ИК-спектроскопии.

Были установлены условия (интервалы мольных соотношений $[R]/[Mo]$, $[H]/[Mo]$, pH), в которых молибденовые сини сохраняют агрегативную и химическую устойчивость и могут быть использованы как перспективные каталитические системы.





Влияние ионов металлов на извлечение углеродного сорбента электрофлотационным методом

Похвалитова А.А.,¹Напреева А. Д.²

Студент, 4 курс бакалавриата

*^{1,2}Российский химико – технологический университет имени Д. И. Менделеева,
факультет ТНВ и ВМ, Москва, Россия*

E-mail: nastena.pokhvalitova@mail.ru

Углеродные материалы являются уникальными сорбционными материалами, которые нашли применение для решения широкого спектра задач. Их используют для очистки водных растворов в различных отраслях промышленности. Применение в технологических схемах очистки процесса сорбции в статическом режиме на порошковых сорбентах ограничено из-за возникающих проблем отделения угля от очищенной воды. В работе для решения данной проблемы предложен электрофлотационный метод, важным преимуществом которого является одновременная очистка воды от взвешенных веществ, малорастворимых соединений металлов, а также органических примесей [1].

Результаты исследований и их обсуждение

Сточные воды большинства промышленных предприятий имеют сложный состав, включая как органические вещества, так и ионы металлов. Были проведены исследования по определению влияния ионов металлов на физико-химические характеристики порошкового углеродного материала марки «ОУ-А», а также эффективности его извлечения электрофлотационным методом.

На основании проведенных исследований установлено, что частицы углеродного материала заряжены отрицательно во всем диапазоне $pH = 4 - 11$ в растворах, содержащих катионы металлов Ni^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} (при $pH = 4 - 7$ величина ξ -потенциала составляет $-6 \dots -8$ мВ, при $pH = 11$ ξ -потенциал составляет $-10 \dots -15$ мВ), при этом размер частиц не изменяется и составляет $11 - 16$ мкм. Было установлено, что в процессе электрофлотационной обработки растворов, содержащих исследуемые металлы, дисперсная фаза не извлекается. Возможно, подавление электрофлотационного процесса связано с малым размером частиц и отрицательным зарядом поверхности. Для укрупнения частиц в раствор добавляют органические флокулянты. Адсорбция флокулянтов на гидрофильной поверхности частиц модифицирует ее, делая более гидрофобной, что облегчает процесс закрепления пузырька на частице. Были проведены исследования по влиянию флокулянта катионной природы С-496 серии Superfloc на эффективность электрофлотационного процесса извлечения угля. Установлено, что введение в раствор, содержащий исследуемые металлы, органической добавки с концентрацией 5 мг/л способствует росту степени извлечения угля в кислой среде до $58 - 65$ %, в нейтральной и слабощелочной среде до $75 - 83$ % и в щелочной среде до 90 %.

Заключение

Таким образом, в ходе эксперимента была показана возможность извлечения порошкового углеродного материала в присутствии ионов металлов Ni^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} . Отмечено, что эффективность процесса электрофлотационного извлечения угля зависит от размера и от заряда его частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № З-2020-003).

Примечание: выражается благодарность доценту кафедры ТНВ и ЭП к.т.н Гайдуковой А.М. за оказанную помощь в написании данных тезисов.

Литература

1. Gaydukova A., Kolesnikov V., Stoyanova A., Kolesnikov A. Separation of highly dispersed carbon material of OU-B grade from aqueous solutions using electroflotation technique. Separation and Purification Technology. 2020. 245: 116861.





Реологические свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и кератина, полученных на разных типах оборудования

Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Прут Э.В.

Аспирант, 4 курс аспирантуры

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: sunrina29@yandex.ru

Вопросы сбора и переработки куриных перьев в России, за последние годы превратились в весьма серьезную экологическую проблему. Основным компонентом куриных перьев является белок кератин. Кератин относится к семейству фибриллярных белков, его химическая оценка позволяет положительно проанализировать потенциальные возможности этих белковых ресурсов, так как в них содержится до 85% белка при практически полном наборе аминокислот. Это делает кератин перспективным компонентом при создании новых композиционных материалов.

В работе исследовали реологические свойства композитов на основе полиэтилена (ПЭ) и кератина, которые получали при помощи двух типов оборудования: смесителя закрытого типа «Brabender» и роторного диспергатора. Содержание кератина варьировали от 10 до 40 масс.%. Реологические измерения проводили в режиме постоянной нагрузки при 190°C на капиллярном микровискозиметре, сконструированном на базе ИИРТ-5.

Установлено, что вязкость как ПЭ, так и композитов ПЭ/кератин, полученных на смесителе «Brabender», линейно убывает с увеличением напряжения сдвига, что характерно для неньютоновского течения. Найдено, что вязкость не зависит от содержания кератина вплоть до 30 масс. %, с увеличением содержания наполнителя вязкость возрастает. Зависимости вязкости от дисперсности кератина не найдено [1].

Вязкость ПЭ и композиций ПЭ/кератин, полученных на роторном диспергаторе, также линейно убывает с увеличением напряжения сдвига, но зависит от дисперсности кератина. Для композиций, содержащих кератин с размером частиц от 400 до 630 мкм наблюдается снижение вязкости, причем она сопоставима с исходным полиэтиленом. Аналогичная зависимость наблюдается для композиций, наполненных не фракционированным кератином.

Таким образом, определено, что реологические свойства материалов при смешении в роторном диспергаторе выше, чем у композиций, получаемых в смесителе «Brabender», что вероятно обусловлено более равномерным распределением компонентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90240

Литература

1. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Прут Э.В. Реологическое поведение дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена и кератина // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. № 3.



**Криохимический синтез наночастиц антибактериального препарата диоксидина методом совместной конденсации с углекислым газом****Соловьев А.В., Морозов Ю.Н., Шабатина Т.И.**

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет, химический факультет
имени М.В. Ломоносова, Москва, РоссияEmail: fa.andrey@mail.ru

Уменьшение размеров частиц лекарственных субстанций, а также синтез новых метастабильных полиморфных модификаций являются перспективными направлениями повышения эффективности известных лекарственных препаратов [1-2].

Разработанная нами криохимическая методика получения наночастиц основывается на переводе исходного лекарственного препарата в газовую фазу путем сублимации, направленном переносе молекул вещества потоком газа – носителя с последующей конденсацией вещества на охлаждаемой жидким азотом подложке. Для сублимации исходного вещества было предложено устройство, описанное в [3].

В рамках данного исследования была проведена серия экспериментов по получению наночастиц антибактериального препарата диоксидина с использованием различных потоков газа-носителя CO₂ (см. таблицу).

Расход CO ₂ , моль/ч	Отношение потоков dioxidine/CO ₂	Фазовый состав	Удельная поверхность, S/m, м ² /г	Размер частиц, нм
0	0	T:H = 7:1	9,6	414±80
0,2	1,85	T:M = 2:1	33	120±24
0,45	4,16	T : M = 1 : 1	34	118±23
1,00	9,24	T:M = 1 : 1,5	37	108±22
4,5	41,63	T:? = 3:2	71	56±11
10,0	92,50	T:? = 3:2	78	51±10

Полученные наночастицы имеют молекулярный состав идентичный исходному, что подтверждено методом ЯМР и УФ-спектроскопии. Согласно данным рентгенофазового анализа, исходный диоксидин представляет собой моногидратную форму (H), в то время как криохимически модифицированный диоксидин содержит смесь безводных полиморфных модификаций – моноклинной (M) и триклинной (T) [4], соотношение которых зависит от потока газа-носителя. При высоких величинах потока газа – носителя зафиксировано образование ранее неизвестных полиморфных модификаций. Для качественного объяснения данных по фазовому составу были проведены неэмпирические расчеты методом DFT B3LYP.

Оценка размера частиц осуществлена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции инертного газа. Закономерное уменьшение размеров частиц с ростом потока газа-носителя подтверждено снимками сканирующего электронного микроскопа. Таким образом, продемонстрирована возможность регулирования размера частиц. Установлено, что скорость растворения в воде криомодифицированного препарата в 8 - 14 раз превышает таковую для исходного вещества.

Авторы благодарят Российский научный фонд (грант РНФ 16-13-10365) за финансовую поддержку работы.

Литература

1. L. Gao, G. Liu, J. Ma, X. Wang, L. Zhou, X. Li // *J. Controlled Release*. 2012. V. 160(3). P. 418.
2. K. Higashi, K. Ueda, K. Moribe // *Adv. Drug Del. Rev.* 2017. V. 117. P. 71.
3. В.С. Комаров, С.П. Михалев, Ю.Н. Морозов, Г.Б. Сергеев // Патент РФ № 2295511.
4. Shabatina T. I., Vernaya O. I., Shabatin V. P., Evseeva I. V., Melnikov M. Ya., Fitch A. N., Chernyshev V. V. Cryochemically Obtained Nanoforms of Antimicrobial Drug Substance Dioxidine and Their Physico-chemical and Structural Properties // *Crystals* 2018. V.8. P.298





**Влияние качества подготовки сырья на эксплуатационные свойства
электрореологических жидкостей на основе полидиметилсилоксана и
монтмориллонитов**

Спиридонова А.А.,¹ Столярова Д.Ю.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
факультет цифровых технологий и химического инжиниринга, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: 9808119@gmail.com*

В настоящее время все большую актуальность в мировом научном обществе занимает ниша «умных» материалов. Главной особенностью такого рода материалов является обратимое изменение их реологических характеристик (вязкость, предел текучести и т.д.) в зависимости от прикладываемых к ним внешних воздействий – механических, температурных, наложение электрических или магнитных полей. Примером таких «умных» материалов могут служить электрореологические жидкости (ЭРЖ), которые представляют собой суспензии, состоящие из легко поляризуемой дисперсной фазы и диэлектрической дисперсионной среды. Под воздействием внешнего электрического поля (ВЭП) частицы дисперсной фазы выстраиваются вдоль силовых линий поля, образуя при этом прочную армирующую структуру, которая придает жидкости свойства упругого тела [1, 2].

В настоящей работе в качестве дисперсной фазы использовали осушенные порошки монтмориллонитовых глин (MMT) трех различных марок: Cloisite Na⁺ (DCN), Cloisite 30B (DCI) и Nanofil SE 3010 (DNF). Разница между видами порошков MMT заключается в четвертичных аммонийных основаниях, используемых для промышленной модификации данных алюмосиликатов, вследствие которой образцы приобретают различную гидрофильность. Дисперсионная среда – промышленный полидиметилсилоксан. Кривые течения и вязкости, модули накопления и потерь измеряли с помощью ротационного вискозиметра с геометрией «цилиндр - цилиндр», потенциал на систему подавали от внешнего источника постоянного высокого напряжения. Объем измерительной ячейки 18 мл, зазор 1 мм, напряженность электрического поля варьировали в диапазоне 0-7 кВ/мм, с шагом 1 кВ/мм. Концентрацию наполнителя изменяли в диапазоне от 1 до 8 масс. %.

В работе проводили исследование электрореологического отклика полученных суспензий различно модифицированных MMT после предварительного осушения в вакуумном шкафу при температуре 80°C. При наложении ВЭП все образцы проявляли свойства вязкоупругих тел. Наблюдали появление пределов текучести и увеличение динамической вязкости, образцы суспензий с наибольшей концентрацией наполнителя демонстрировали самый высокий предел текучести. Показано влияние воды на электрореологические свойства суспензий. ЭРЖ с осушенными органомодифицированными наполнителями (DCI, DNF) проявляют меньший отклик на приложение ВЭП, о чем свидетельствуют более низкие значения пределов текучести по сравнению с неосушенными наполнителями [3]. Однако, осушенный наполнитель без органомодификатора (DCN) демонстрирует предел текучести выше 200 Па.

Литература

1. Пат. 2417850 США, МПК С 10 М 171/001, F 16 D 37/008; H 01 H 59/00. Method and means for translating electrical impulses into mechanical force / Winslow W.M.; заявл. 14.04.1942; опубл. 25.03.1947.
2. Dong, Yu.Z. Nanoparticles functionalized by conducting polymers and their electrorheological and magnetorheological applications / Yu.Z. Dong, K. Choi, S.H. Kwon [et al] // Polymers. 2020, 12, 204. p. 1-31.
3. D.Yu. Stolyarova et al. J. Appl. Polym. Sci., 2019, 136, 47678.



Бромированный наноалмаз как платформа для закрепления изониазида**Сурмилло А.С., Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В.**

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Воробьевы горы д. 1, стр. 3, Москва, РоссияE-mail: artem.surmillo@mail.ru

В настоящее время углеродные наноматериалы привлекают большое внимание исследователей. Одним из таких материалов является детонационный наноалмаз (ДНА), получаемый при детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде. Будучи нетоксичным, ДНА отличается своей превосходной биосовместимостью. Поверхность ДНА обладает относительно большой площадью ($260 \text{ м}^2/\text{г}$) и богатым функциональным покровом, что делает актуальным направленное химическое модифицирование поверхности с целью получения биологически активных агентов. При этом размер частиц ДНА позволяет им проникать сквозь мембрану клетки, что предоставляет возможным применение ДНА в качестве носителя для создания лекарственных форм пролонгированного действия [1].

В ходе работы были приготовлены образцы галогенированного ДНА и исследована их реакционная способность по отношению к N-нуклеофилам на примере реакций с противотуберкулезным препаратом изониазидом и 2,4-динитрофенилгидразином. Методами РФЭС (Рис. 2), ИК-спектроскопии (Рис. 1) и элементного анализа было показано, что бромированная поверхность ДНА может быть легко получена из гидрированной путем обработки молекулярным бромом при нагревании и освещении видимым светом. Методами ИК-спектроскопии (Рис. 1) и элементного анализа было обнаружено, что 2,4-динитрофенилгидразин и изониазид прививаются по бромированной поверхности ДНА. Установлено, что химическая активность бромированной поверхности выше таковой для хлорированного ДНА. Полученный в работе конъюгат ДНА с изониазидом потенциально может быть использован как средство для лечения туберкулеза.

Литература

1. Karpukhin A.V., Avkhacheva N.V., Yakovlev R.Y., Kulakova I.I., Yashin V.A., Lisichkin G.V., Safronova V.G. Effect of detonation nanodiamonds on phagocyte activity // Cell Biol. Int. 2011. V. 35. P. 727.

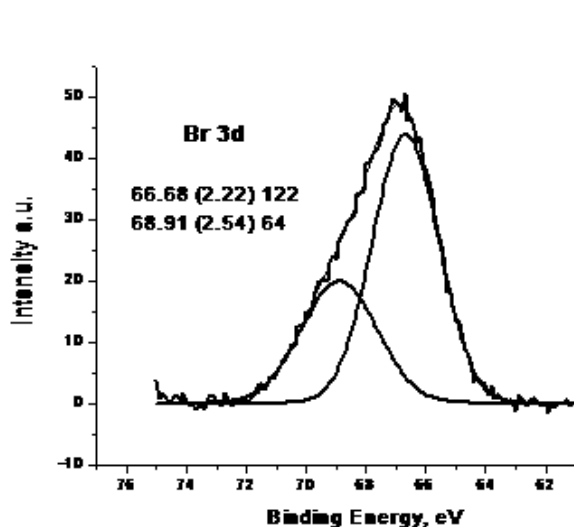


Рис. 2. Фотоэлектронный спектр Br 3d образца бромированного ДНА.

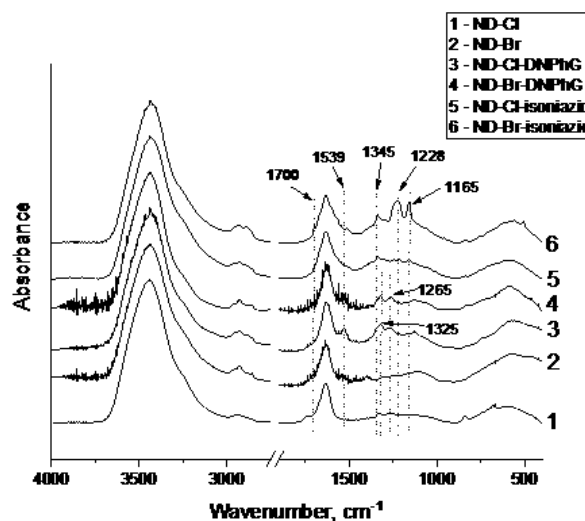


Рис. 1. ИК-спектры модифицированных образцов ДНА.



Получение стабильной дисперсии углеродных нанотрубок в растворе поливинилпирролидона и изучение ее свойств

Тимошина Е.И.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: katetimoshi@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными механическими, электрическими, магнитными, оптическими и тепловыми свойствами, что обуславливает их широкое применение в микроэлектронике, изготовлении сверхпрочных нитей, создании диодов и дисплеев.

Приготовление композиционных материалов на основе УНТ требует предварительного получения однородной и стабильной дисперсии нанотрубок. УНТ обычно производятся в виде сильно переплетенных нитеподобных сетей нанотрубок и их пучков, что в значительной мере затрудняет их диспергирование. Помимо распутывания нанотрубок, необходимо также стабилизировать диспергированные частицы для предотвращения их обратной агрегации. В настоящее время методы решения этой задачи все еще находятся в разработке, а соответствующим исследованиям посвящены многие работы [1–3].

В данной работе была проведена оптимизация условий получения стабильной дисперсии УНТ по следующим параметрам: концентрация и тип стабилизирующего полимера, начальная концентрация нанотрубок, растворитель и способ диспергирования. В качестве экспериментального дизайна был выбран двухуровневый полный факторный эксперимент. Оптимальные условия были определены по максимизации отклика – конечной концентрации нанотрубок в дисперсии, определенной спектрофотометрическим методом после центрифугирования при 10000 об/мин в течение 10 минут. Критически значащим оказалось наличие ультразвукового воздействия на исходную суспензию нанотрубок. В ходе работы также было изучено реологическое поведение полученных дисперсий УНТ.

Кроме того, на основе полученных дисперсий были приготовлены пленки и изучены их механические, оптические и электрические свойства.

Литература

1. Kharissova O. V., Kharisov B. I., de Casas Ortiz E. G. Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents // RSC Advances. 2013. V.3. N.47. P. 24812-24582.
2. Xie X., Mai Y., Zhou X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review // Mater. Sci. Eng. R Rep. 2005. V.49. N.4. P. 89–112.
3. Karpushkin E., Berkovich A., Sergeyev V. Stabilization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Aqueous Dispersion with Poly-N-vinylpyrrolidone via Polymer-Wrapping // Macromol. Symp. V.348. N.1, P. 63–67.

Автор выражает благодарность А.В. Кубарькову и научному руководителю Е.А. Карпушкину.



**Интеркаляция сульфида молибдена фотохромными соединениями****Тумбинский К.А.^{1,3}, Соколов М. Р.^{2,3}, Калинина М. А.³***Студент, 2 курс бакалавриата*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*³*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, Москва, Россия**E-mail: tumbinskiy@gmail.com*

Получение новых двумерных материалов является одним из самых актуальных направлений исследований в области материаловедения. Среди них особенно выделяются дихалькогениды переходных металлов – полупроводниковые материалы с планарной слоистой структурой. В этих соединениях с общей формулой MeX_2 слои образованы атомами халькогена X, обращенными в межслоевое пространство, и атомами металла Me между ними. Слои удерживаются в структуре материала за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что позволяет расщеплять кристаллы на наноллисты, толщиной в один или несколько единичных плоскостей. Нанодиспергированные дихалькогениды приобретают новые свойства, нетипичные для объёмных структур этого состава. Например, MoS_2 при расслаивании до наноллистов показывает уникальные электронные, оптические, механические и химические свойства. Уникальное строение таких материалов также позволяет получать гибридные материалы на их основе путем интеркаляции в межслоевое пространство различных функциональных молекул. Особый интерес представляет объединение в единой гибридной структуре фотохромных соединений с планарными полупроводниками, поскольку открывает возможность для создания новых материалов для фотокатализа и фотоэлектроники.

Полициклические фотохромные соединения, такие как тетра-(4-пиридил)-порфириinato цинк ($ZnTPyP$), а также производные перилентетракарбоновой кислоты, проявляют важные для производства пигментов, органических солнечных элементов и светодиодов оптические свойства, а также обладают способностью к переносу заряда благодаря сопряженным системам связей.

Цель работы состояла в разработке методики интеркалирования MoS_2 , пригодной для дальнейшего получения гибридных систем с порфирином $ZnTPyP$, производными перилена и другими фотоактивными соединениями.

В данной работе был предложен новый двухстадийный подход к интеркаляции сульфида молибдена органическими гетероциклическими соединениями. На первом этапе проводится предварительная циклическая интеркаляция сульфида молибдена 2-метилимидазолом, как менее крупным структурным и функциональным аналогом полициклических фотохромных дискотиков, в сольвотермальных условиях. Такая предварительная обработка значительно облегчает проникновение крупных фотохромов в слоистую структуру неорганической матрицы. Второй этап заключался в последовательном замещении 2-метилимидазола на $ZnTPyP$ и производные перилена. Полученные интеркалированные материалы были исследованы и охарактеризованы с помощью методов рентгеновской дифракции, рамановской и ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что предложенный метод может быть успешно использован для получения интеркалированных гибридных материалов на основе нанодиспергированного сульфида молибдена.

Таким образом, в ходе работы был разработан новый подход к получению гибридных материалов на основе слоистых полупроводников и фотоактивных соединений используя методы интеркаляции на примере систем $MoS_2/ZnTPyP$ и MoS_2 /бис-перилендиимид.





Электропроводность кольцевых осадков, сформированных из капель дисперсий наночастиц серебра в водных растворах хитозанов разной молекулярной массы
Уродкова Е.К.^{1,2}, Сенчихин И.Н.², Высоцкий В.В.², Жаворонок Е.С.¹, Урюпина О.Я.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,
направление подготовки «Биотехнология», Москва, Россия

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

E-mail: urodkovakatja@mail.ru

Создание композитов на основе наночастиц серебра (AgNPs) и водорастворимых полимеров является актуальной задачей в настоящее время. В последние годы большой интерес вызывают материалы, полученные с использованием эффекта кофейного пятна (coffee ring effect), когда в результате испарения капель дисперсий на подложках формируются кольцевые осадки. Такие композитные структуры уже сейчас находят свое применение в различных областях, в том числе в биологии и медицине. В свою очередь хитозан широко используется для производства медицинских материалов. В связи с этим цель настоящей работы состояла в синтезе AgNPs заданных размеров в водных растворах хитозанов разной молекулярной массы и формировании кольцевых осадков при испарении капель этих дисперсий.

На первом этапе работы по разработанным нами методикам [1, 2] были синтезированы AgNPs в водных растворах высокомолекулярного хитозана ($M_w = 311$ кДа) и олигохитозанов ($M_w = 6$ и 12 кДа). В результате синтеза были получены мономодальные AgNPs со средним размером 40–90 нм (в зависимости от состава). При этом в растворах олигохитозанов (ОХТ) частицы формировались в более узких диапазонах концентраций реагентов.

Следующим этапом работы было формирование кольцевых осадков путем испарения капель дисперсий AgNPs, а также исследование морфологии и электропроводящих свойств этих осадков в зависимости от M_w хитозана и содержания AgNPs в системах (C_{Ag}) [3].

Растровая электронная микроскопия, проведенная в условиях естественной среды, показала наличие узкого яркого внешнего осадка, свидетельствующего о наличии проводящей фазы, и менее плотного темного широкого внутреннего осадка. Площадь сечения (s) внешних кольцевых осадков увеличивалась с ростом M_w хитозана во всем диапазоне изменения C_{Ag} , при этом происходило изменение характера зависимости s от C_{Ag} . Вольт-амперные характеристики образцов оказались строго линейными в диапазоне напряжений от 1 до 100 В, что свидетельствует об омической проводимости. При этом при переходе от олигомерных форм к высокомолекулярному хитозану электропроводность осадков значительно увеличивалась. Можно выделить несколько факторов, способствующих такому явлению: 1) с увеличением C_{Ag} растет доля самой проводящей фазы; 2) при этом происходит уменьшение толщины прослоек между частицами из-за роста количества центров адсорбции и гетерогенной кристаллизации; 3) также происходит одноосное сжатие AgNPs, что также приводит к уменьшению толщины прослоек и, вероятно, к инжекции носителей зарядов.

Важно отметить, что наличие Na_2CO_3 в системе может оказывать влияние на проводимость кольцевых осадков. Для выяснения этого вопроса системы были многократно отмыты путем центрифугирования, декантирования надосадочной жидкости и редиспергирования осадков в воде с помощью ультразвуковой ванны, после чего из полученных дисперсий снова были получены кольцевые осадки. В настоящее время проводятся эксперименты по измерению электропроводности полученных композитов.

Литература

1. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Zhavoronok E.S., Vysotskii V.V., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2019. V. 81. № 2. P. 194-198.
2. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Tikhonov V.E., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2021. V. 83. № 1. P. 142-150.
3. Vysotskii V.V., Uryupina O. Ya., Urodkova E.K., Zaitseva A.V., Tikhonov V.E. // Colloid J. 2020. V. 82. № 6. P. 641-648.





Гидролитическое и ферментативное биоразложение ленгмюровских слоев на основе блок-сополимеров этиленоксида с лактидом или капролактоном

Фатеева Е.С.,¹ Ступников А.А.,² Кадина Ю.А.³

Студент, 1 курс магистратуры

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедра биотехнологии и промышленной фармации, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

³*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

E-mail: mc.lizaveta98@yandex.ru

Амфифильные сополимеры из биосовместимых биоразлагаемых блоков, гидрофильного и гидрофобного, могут применяться в качестве систем доставки лекарственных веществ, например, наноконтейнеров, и существенно улучшать терапевтический эффект препарата за счет его пролонгированного высвобождения [1, 2].

Основным механизмом деградации является гидролиз полиэфиров [3], который может быть катализирован как протонами или гидроксил-ионами, так и ферментами, например, липазами [4]. Проведение экспериментов по гидролитической (био)деградации биоразлагаемых полимеров в ленгмюровских слоях позволяет пренебречь диффузией реагентов и продуктов гидролиза к слою и, следовательно, существенно ускорить эксперимент, а также наблюдать взаимодействие с ферментами и другими биологически активными веществами [5].

Ленгмюровские слои блок-сополимеров этиленоксида с лактидом или капролактоном были сформированы на автоматизированных установках MinitroughExtended и Minitrough (KSV, Финляндия). Структурообразование и способность к гидролитическому разложению, в том числе катализируемому ферментативно, в ленгмюровских слоях было изучено в изотермических и изобарических экспериментах соответственно. Исследование ленгмюровских монослоев было выполнено комплексом методов: измерением поверхностного давления, поверхностного потенциала и микроскопией под углом Брюстера. В результате были получены изотермы поверхностного давления, поверхностного потенциала в циклах сжатия-расширения ленгмюровских слоёв, изобары изменения площади межфазной поверхности от времени при варьировании условий гидролитического разложения.

Выражаю благодарность научному руководителю, к.х.н., Ю.Н. Малаховой.

Литература

1. Curry D. [et al.] Prevention of doxorubicin sorptive losses in drug delivery studies using polyethylene glycol // RSC Advances. 2015. V. 5, № 33. P. 25693-25698.
2. Satyal U. [et al.] Interface-engineered amphiphilic block copolymers with tuned enzymatic resistance for controlled delivery of chemotherapeutic drugs // Control of amphiphile self-assembling at the molecular level: supra-molecular assemblies with tuned physicochemical properties for delivery applications. American Chemical Society, 2017. P. 211-229.
3. Noskov B. Dynamic surface elasticity of polymer solutions // Colloid & Polymer Science. 1995. V. 273. P. 263–270.
4. Gu J.-D. [et al.] Microbiological degradation of polymeric materials // Uhlig's Corrosion Handbook. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011 P. 421-438.
5. Machatschek R., Schulz B., Lendlein A. Langmuir monolayers as tools to study biodegradable polymer implant materials // Macromolecular rapid communications. 2019. V. 40, № 1. P. 1800611.



**Модификация поверхности наноалмазов ионами Fe (III)****Чижикова А.С.,¹ Юдина Е.Б.²**

Студент, 2 курс магистратуры

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: anastasia.chizhikova@mail.ru

Получаемые путем детонационного синтеза наноалмазы, благодаря своим малым размерам (4-5 нм), применяются в различных областях (например, в медицине, биологии) [1]. Наличие на поверхности наноалмазов функциональных групп (карбоксилатные, гидроксильные) позволяет проводить модификацию поверхности ионами металлов, при этом изменяя физико-химические свойства ДНА [2]. Частицы ДНА-СООН образуют устойчивые гидрозоли.

Задачей данного исследования являлась модификация поверхности частиц ДНА-СООН с размерами 5 нм ионами Fe³⁺ путем реакции ионного обмена протонов карбоксилатных групп с ионами железа.

Модификацию поверхности алмазных частиц осуществляли взаимодействием гидрозоля ДНА-СООН с растворами FeSO₄·7H₂O и FeCl₃·6H₂O с применением ультразвуковой обработки и последующим выделением твердого материала ДНА-СОО-Fe (1) и ДНА-СОО-Fe (2) соответственно. По результатам рентгеноэнергодисперсионного анализа содержание Fe³⁺ на одну частицу наноалмаза в материале ДНА-СОО-Fe (1) и ДНА-СОО-Fe (2) составляет 15–17 ионов.

Титриметрическими методами установлено, что содержание ионов Fe³⁺ на одну частицу ДНА-СООН составляет ~17 ионов для ДНА-СОО-Fe (рисунк 1).

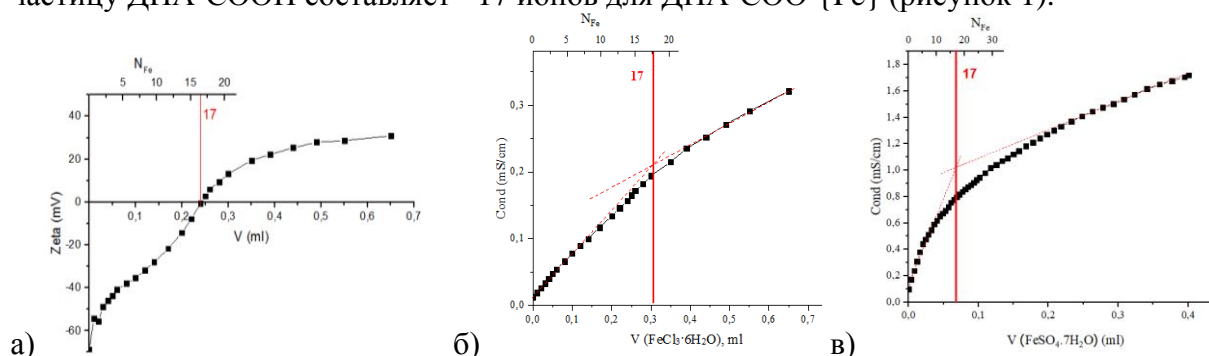


Рисунок 1. Зависимости $\zeta(V)$ (а) и $K(V)$ (б), полученные при титровании гидрозоля ДНА-СООН водным раствором FeCl₃·6H₂O; зависимость $K(V)$ (в), полученная при титровании гидрозоля ДНА-СООН водным раствором FeSO₄·7H₂O.

Таким образом, показано, что в водной среде формируются поверхностно модифицированные ионами Fe³⁺ наноалмазы, которые могут быть выделены в виде сухого твердого материала ДНА-СОО-Fe (1) и ДНА-СОО-Fe (2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19038).

Литература

1. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения / под ред. А.Я. Вуля, О.А. Шендеровой. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2016.
2. Panich A.M., Goren S.D. et al Gd(III)-Grafted Detonation Nanodiamonds for MRI Contrast Enhancement // The Journal of Physical Chemistry C. 2019, №123. P. 2627-2631.





Нанотрубки глины в сетке переплетенных червеобразных мицелл противоположно заряженного поверхностно-активного вещества

Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

студент, 1 курс магистратуры

МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

E-mail: kamilotik99@mail.ru

Поверхностно-активные вещества с относительно длинным хвостом в присутствии соли способны образовывать длинные цилиндрические мицеллы в водной среде. Такие червеобразные мицеллы, переплетаясь друг с другом, формируют в растворе трехмерную сетку, которая обладает вязкоупругими свойствами. Характеристики данных свойств, такие как модуль упругости, вязкость, время релаксации, определяются формой и длиной мицелл и варьируются в зависимости от концентрации соли, ПАВ, рН среды, температуры. Поэтому такие мицеллы называют живыми полимерами. Вязкоупругие растворы ПАВ широко применяются в нефтедобыче, бытовой химии, косметике. Одним из недостатков таких растворов являются относительно низкие механические свойства. Существует ряд подходов к решению этой проблемы путем добавления со-ПАВ или полимеров различной архитектуры. Один из новых подходов, разрабатываемый в литературе и в нашей лаборатории, добавление наночастиц [1]. Наночастицы способны встраиваться в сетку переплетенных мицелл, выступая в роли физических сшивок между мицеллами. Такое взаимодействие возможно за счет прикрепления мицелл торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности наночастиц. Это выгодно, так как уменьшается количество энергетически невыгодных торцов в системе. В данной работе исследуются системы цилиндрических мицелл катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) в присутствии соли и нанотрубок галлуазита.

Варьируя концентрации ПАВ и соли, мы определили условия образования линейных и разветвленных червеобразных мицелл и получили зависимости реологических свойств от состава раствора. Получены условия стабильности суспензий с нанотрубками и показано, что она зависит от величины заряда нанотрубок. Показано, что добавление нанотрубок к сетке червеобразных мицелл приводит к увеличению времени релаксации, области упругого отклика системы и вязкости системы, величина которой при определённых условиях изменялась на 2 порядка.

Таким образом, в работе созданы и исследованы вязкоупругие суспензии червеобразных мицелл ПАВ и нанотрубок природной глины галлуазита. Обнаружено, что добавление нанотрубок на порядки увеличивает вязкость и время релаксации, но слабо влияет на модуль упругости системы. Показано, что изменение свойств происходит за счет связывания нанотрубок с сеткой мицелл, причем сила связывания зависит от заряда поверхности нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 17-13-01535).

Литература

1. O.E. Philippova, V.S. Molchanov. Enhanced rheological properties and performance of viscoelastic surfactant fluids with embedded nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2019, 43, 52–62.



**Изучение мицеллообразования в системе холестерин-ПЭГ/ДДС****Шмыков Б.Д., Заборова О.В.***Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: bogdanshmykov@mail.ru*

Способность мицелл эффективно инкапсулировать органические вещества, в частности лекарства, делает их хорошими средствами направленной доставки препаратов при лечении заболеваний. Известно, что эффективность солюбилизации в мицеллах, состоящих из нескольких поверхностно-активных веществ (ПАВ), выше, чем для однокомпонентных мицелл. Поскольку при определённом разбавлении раствора происходит распад мицелл на отдельные юнимеры, необходимо знать допустимую степень разбавления, показателем которой является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

В данной работе изучали совместное мицеллообразование холестерина, модифицированного полиэтиленгликолем (холестерин-ПЭГ) и анионного ПАВ, додецилсульфата натрия (ДДС). Для определения ККМ использовали метод тензиометрии. В частности, метод Ребиндера, основанный на измерении избыточного давления в пузырьке, который медленно продавливается из тонкого капилляра в раствор ПАВ. В качестве исследуемых систем были выбраны водные растворы холестерин-ПЭГ и ДДС с мольной долей первого от 0 до 100% соответственно. По полученным изотермам поверхностного натяжения определялась ККМ системы. Размеры мицелл определяли методом динамического рассеяния света.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы №АААА-А16-116030250108-3.



Исследование морфологических, теплофизических и реологических особенностей бионефтей различного происхождения

Ядыкова А.Е.,¹ Ильин С.О.¹

Младший научный сотрудник

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: yadykovaae@gmail.com

В современном мире в качестве моторного топлива чаще всего используют продукты переработки нефти. Однако, в связи с сильным загрязнением планеты и истощением запасов легкой нефти, актуальным становится вопрос перехода к иным, более экологичным видам топлива. Альтернативой бензину и дизельному топливу может стать пиролизное масло, иначе называемое бионефтью, которое является одним из видов жидкого биотоплива. К преимуществам использования бионефти можно отнести экологичность и возобновляемость сырья для ее получения, а так же малое содержание серы и азота, что приводит к сокращению нежелательных выбросов оксидов азота и сера, возникающих при сгорании топлива.

Одним из основных недостатков, не позволяющих использовать пиролизное масло в необработанном виде, это его высокая вязкость. Улучшить данный показатель представляется возможным проведением модификаций, в т.ч. гидрооблагораживанием бионефти.

В данной работе было проведено подробное изучение морфологии (Рис. 1), теплофизических и реологических свойств бионефтей различного состава и происхождения. Бионефти являются дисперсными системами, сохраняющими жидкое состояние до температур порядка -20°C .

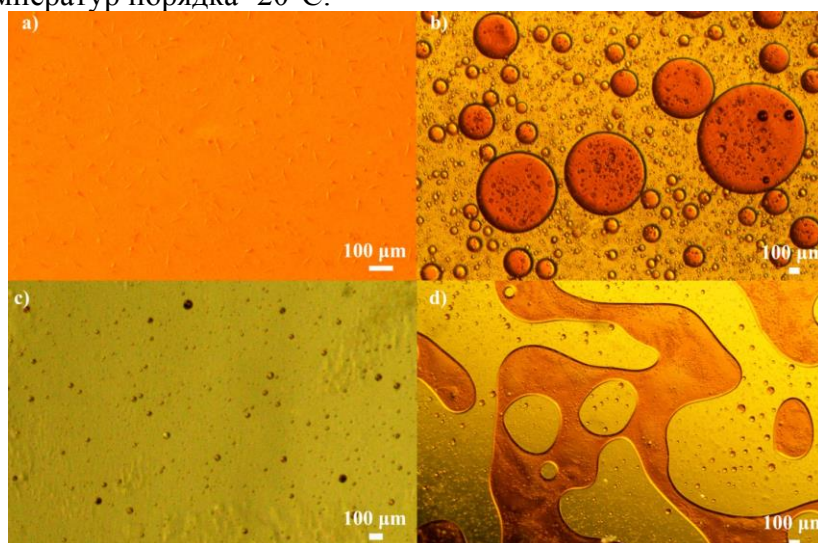


Рис. 1. Микрофотографии исходных образцов бионефти (a, b) и продуктов их гидрирования (c, d).

Необработанные бионефти характеризуются сложным вязкоупругим поведением, сильно зависящим от температуры; при этом содержание воды в образцах несильно влияет на их реологические свойства и заключается лишь в небольшом увеличении предела текучести, а также в том, что вязкопластичное поведение наблюдается в том числе и при высоких температурах. В это же время гидрирование не оказывает принципиального влияния на вязкоупругие свойства бионефти, которые более сильно зависят от содержания водной фазы: как в случае гидрированных, так и негидрированных образцов рост содержания воды приводит к падению модулей упругости и потерь.

Данное исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда, проект № 19-79-10283.



ПОДСЕКЦИЯ

ИСТОРИЯ ХИМИИ

Жюри:

Богатова Татьяна Витальевна, к.х.н., доц. (*председатель*)

Баум Елена Анатольевна, к.х.н., с.н.с.

Кривошеина Галина Геннадиевна, к.б.н., в.н.с.



**Лаборатория медицинской химии: история и перспективы****Гущин Н.С., Коновалов М.А***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: guschin1998@gmail.com*

История медицинской химии начинается в XVI в., когда швейцарский врач Парацельс положил начало «иатрохимии» – направлению, стремившемуся поставить химию на службу медицине. В XIX в. были сделаны первые попытки выделить из лекарственных растений компоненты, ответственные за их лечебные свойства. В это время труды Кекуле, Бутлерова и Купера по созданию структурной теории привели к бурному развитию органической химии, что сделало возможным появление синтетических лекарств.

В конце XIX в. многие компании начали производить лекарства в промышленном масштабе. Было достигнуто более глубокое понимание принципа действия лекарств и была определена структура молекулярных мишеней для многих лекарственных препаратов, что положило начало концепции химиотерапии. Открытие пенициллина в 1930-х годах, а также стрептомицина в 1944 г. положили начало эре антибиотиков. В 50-60-ые годы были созданы лекарства новых типов, такие как транквилизаторы и антидепрессанты, что в совокупности с прежними работами позволило сформировать концепцию направленного конструирования лекарств.

С середины XX века происходило активное развитие компьютерных методов расчета структуры молекул. Благодаря этому в 1970-х годах была окончательно сформирована концепция рационального подхода к синтезу биологически активных веществ (drugdesign), что привело к появлению современной медицинской химии.

История научной группы лаборатории медицинской химии началась в начале 1970-х годов на кафедре органической химии химфака МГУ. В 1988 году была образована отдельная исследовательская группа, которая сосредоточилась на исследовании связи «структура-активность». У истоков этого направления стоял академик Николай Серафимович Зефилов, будущий основатель кафедры медицинской химии.

В 1988 году В.А. Палюлин возглавил недавно созданную лабораторию медицинской химии. В лаборатории была разработана одна из мощнейших и гибких на тот момент программ для расчета дескрипторов. При сотрудничестве с Институтом физиологически активных веществ лаборатория полностью сосредоточилась на разработке потенциальных препаратов. В 1990-е годы по инициативе И.И.Баскина начались разработки нейросетевых моделей, многие из которых используются в лаборатории до сих пор. В конце 1990-х годов с помощью новых рабочих станций была получена первая модель mGluR, правильность которой была подтверждена экспериментами. В начале 2000-х годов начались исследования нового класса рецепторов. М.Беленикин занимался моделированием глутаматных, а И.Тихонова – аспартатных рецепторов. В конце 2000-х годов по инициативе М.И.Лаврова начались исследования положительных модуляторов AMPA-рецепторов. При создании кафедры медицинской химии в 2014 году лаборатория вошла в состав новой кафедры.

Лаборатория занимается актуальными направлениями медицинской химии. Группа Е.В.Радченко работает над моделированием соотношений «структура-активность» с использованием современных методов машинного обучения. Группа О.Н.Зефировой занимается разработкой соединений для борьбы с онкологическими заболеваниями на основе нарушения полимеризации тубулина. Разработка силовых полей и исследование межмолекулярных взаимодействий ведутся в группе Д.А.Шульги. Группа М.И. Лаврова работает над моделированием AMPA-рецепторов. В лаборатории разработан препарат для лечения нарушения когнитивных функций, который готовят к выводу на клинические испытания.



**Из истории газохроматографического приборостроения:****Становление и начальные этапы развития****Матиевская Е.И.***Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: katyamatievskaya@mail.ru*

Период, наступивший в аналитической химии с начала 40-х годов, без преувеличения может быть назван эпохой хроматографии. В это же время начинается распространение хроматографии как метода исследования вширь. Так, более десяти крупнейших научных исследований периода 1940-1970-х гг., выполненных с применением хроматографических методов, были удостоены Нобелевских премий. Успехи хроматографии неразрывно связаны с развитием приборостроения в этой области, организации серийного производства. В рамках проекта по изучению раритетного химического инструментария Политехнического музея, осуществляемого собственно музеем и Химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова [1], автору удалось ознакомиться с устройством лабораторного газового хроматографа ЛХМ-8МД из коллекции Политехнического музея. Большой интерес вызвало изучение истории газовой хроматографии, а также подробное рассмотрение предыстории появления подобных приборов в химических исследовательских лабораториях.

В рамках данной работы, после тщательного изучения ряда публикаций в иностранных журналах, приведены доказательства того, что приборостроение в области газовой хроматографии зародилось раньше, чем это общепринято в научной литературе [2]. Проанализирована информация о выдающихся деятелях науки, произведших фурор в области газовой хроматографии, об их первых «самодельных» приборах [3]. Прослежено, какими стремительными темпами вместе с преобразованием комплектации и дизайна приборного парка происходило совершенствование качества и степени автоматизации анализа. Структурирована и собрана в таблицу информация о крупнейших зарубежных и отечественных фирмах-разработчиках газохроматографического оборудования периода 1950-х–1970-х гг. По результатам проведенной работы написано эссе, готовящееся к публикации.

Литература

1. Baum E. A. A new educational paradigm of practice-oriented teaching of the history of chemistry in universities: the experience of the Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. *Analitika – Analytics*, 2020, v. 10, no. 2, p. 162–171.
2. Kolomnikov I. G., Efremov A. M., Tikhomirova T. I., Sorokina N. M., Zolotov Y. A. Early Stages in the History of Gas Chromatography // *J. Chrom. A*, 2018, v. 1537, p. 109-117.
3. 75 Years of Chromatography — a Historical Dialogue / Ed. Etre. L.S., Zlatkis A. Amsterdam: Elsevier, 1979.



Развитие мёссбауэровской спектроскопии на химическом факультете МГУ**Михайлов Г.С., Левков Л.Л.***студент, 4 курс специалитета,**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: georgiimikhaylov@gmail.com*

Мёссбауэровская спектроскопия является одним из наиболее тонких методов исследования физико-химических свойств элементов и их соединений в твердом состоянии. В основе метода лежит одноимённый эффект ядерного гамма-резонанса.

В 1958 году аспирант Мюнхенского университета Рудольф Мёссбауэр открыл уникальное явление, за что в 1961 году получил Нобелевскую премию. В 1960 г. американцы О.С. Кистнер и А.В.Саньяр использовали эффект Мёссбауэра для разработки нового метода спектроскопии и создали первую экспериментальную установку, регистрирующую изомерный сдвиг атомов Fe^{57} в образцах гематита относительно металлического железа.

Уже вскоре, в 1962 г., по инициативе декана химического факультета член-корр. АН СССР А.Н. Несмеянова была создана лаборатория ядерной гамма-резонансной спектроскопии и одновременно кафедра радиохимии. Первый заведующий лабораторией доцент А.М. Бабешкин возглавил разработку гамма-резонансных спектрометров с механическим, а впоследствии с электродинамическим приводом, внедренных в передовых исследовательских центрах СССР. Исследования взаимодействия ядерного излучения с различными материалами были и остаются исключительно актуальными. Изучению пост-эффектов радиоактивного распада в структурах кристаллических решеток оксидных материалов, процесса автордиолиза, химии «горячих атомов» в твёрдых телах, комплексных соединений кобальта были посвящены работы А.М. Бабешкина, Ю.Д. Перфильева, К.Б. Похолка, Л.А. Куликова, М.И. Афанасова.

Еще одним направлением исследований стала зондовая мёссбауэровская спектроскопия, которой посвятили свою деятельность П.Б. Фабричный и его лаборатория.

Степень окисления элементов, характеристики связей в соединениях, координация атомов, характер дефектов кристаллической решетки, наличие неэквивалентных позиций ионов, кластеров, вакансий, фазовый состав смесей - вот неполный спектр задач, решение которых сегодня обеспечивается адсорбционным вариантом метода мёссбауэровской спектроскопии, активно развиваемого на химическом факультете.





**Металлоорганическая химия. Научная школа А.Н. Несмеянова
Фастовский В.А.**

Студент, 5 курс специалитета

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: vasilii.fastovskii@chemistry.msu.ru*

Несмеянов Александр Николаевич – академик, доктор химических наук, профессор; президент АН СССР (1951–1961 гг.), ректор МГУ им. М.В.Ломоносова (1948–1951), декан химического факультета МГУ (1945–1948) [1]. Это неполный перечень достижений А.Н. Несмеянова, который также долгие годы являлся ведущим советским химиком-органиком.

Объем и значимость исследований Несмеянова огромны. Вот лишь несколько основных направлений: разработка методов синтеза и изучение свойств металлоорганических соединений непереходных и переходных металлов [1]; теоретическая органическая химия (таутомерия и двойственная реакционная способность, стереохимия электрофильного замещения) [2]; синтетическая и искусственная пища [3].

А.Н. Несмеянов воспитал большую плеяду крупных ученых, многие из которых начали свой научный путь в лабораториях кафедры органической химии, которой он заведовал, и в лабораториях ИНЭОСа, директором которого Несмеянов был почти 30 лет. Среди его учеников и последователей – академики Н.К. Кочетков и О.А. Реутов, член-корреспондент Р.Х. Фрейндлина, доктора химических наук: Е.А. Борисов, Л.Г. Макарова, К.Н. Анисимов, И.Ф. Луценко, Э.Г. Перевалова, Н.С. Кочеткова, М.И. Рыбинская, Д.Н. Кравцов, С.П. Губин, К.И. Грандберг, Д.А. Леменовский.

Академик О.А.Реутов свой научный путь начал с изучения и развития диазометода, предложенного Н.А.Несмеяновым для синтеза различных металлоорганических соединений. Этот метод был распространен О.А. Реутовым на синтез органических производных Hg, As, Sb и Bi. Совместно с О.А. Реутовым Несмеянов выяснил механизм электрофильного замещения у насыщенного атома углерода [2]. С 1957 г. О.А. Реутов – заведующий лабораторией теоретических проблем органической химии, а с 1978 г. – заведующий кафедрой органической химии Химического факультета. Академик О.А.Реутов – основатель большой научной школы (15 его учеников являются профессорами и докторами наук, более 150 защитили под его руководством кандидатские диссертации). Среди учеников Реутова можно отметить И.П. Белецкую, которая по сей день является заведующей лабораторией элементоорганических соединений и с коллегами занимается исследованиями в области металлокомплексного и органического катализа [4].

Академик Н.К. Кочетков в 1950 г. разработал под руководством А.Н. Несмеянова методы синтеза β-хлорвинилкетон и многих органических соединений на их основе. Основные работы Кочеткова связаны с химией углеводов. Под его руководством защищено свыше 100 кандидатских диссертаций, среди его учеников – более 25 докторов наук, в том числе Г.Б. Еляков, Э.Е. Нифантьев, Ю.С. Оводов, М.П. Коротеев и А.Ф. Свиридов.

Литература

1. Александр Николаевич Несмеянов: учёный и человек / Под ред. М.И. Кабачника. М.: Наука. 1988. 423с.
2. Несмеянов А.Н. На качелях XX века / Под ред. А.М. Музафарова. М.: Москвоведение. 2018. 480 с.
3. Садовничий В.А. Александр Николаевич Несмеянов (1899–1980) // О людях Московского университета. М.: Издательство Московского университета. 2019. 356 с.
4. <http://www.chem.msu.ru/rus/history/acad/reutov.html>





История лаборатории лазерной диагностики

Ферубко А.О.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: ferubko1999@yandex.ru

Лаборатория лазерной диагностики учреждена в одно время с кафедрой лазерной химии в 1988 году. С момента её появления должность заведующего лабораторией занимает д.х.н. Никита Борисович Зоров [1].

В первые годы деятельности лаборатории разработан высокочувствительный метод получения электронных спектров поглощения молекул. С 1990-х гг. развиваются методы лазерного высокочувствительного детектирования в ВЭЖХ. С конца 1990-х гг. по настоящее время осуществляются работы по лазерному синтезу новейших твердых углеродсодержащих материалов (в сотрудничестве с кафедрой химии и физики высоких давлений). В 1995 г. Е.И. Ревинной и А.А. Горбатенко удалось осуществить метод лазерно-индуцированной ионизационной спектроскопии молекулярных частиц в пламени; в начале 2000-х гг. А.Р. Муртазинову, О.А. Новодворскому и др. – приёмы лазерного и электротермического отбора пробы в пламя; в 2007 г. А.А. Горбатенко, А.М. Попову и Т.А. Лабутину – методы корреляционного анализа с применением параллельной регистрации эмиссионного, атомно-ионизационного и оптико-акустического сигнала для минимизации воздействия матрицы при лазерном отборе пробы в пламя. В последние годы А.М. Попов, Т.А. Лабутин, С.М. Зайцев и другие заняты усовершенствованием метрологических характеристик лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) при определении следовых и минорных компонентов в твердых пробах. Созданы методы, позволяющие достичь высокой чувствительности и воспроизводимости ЛИЭС, алгоритм автоматического распознавания эмиссионных спектров лазерной плазмы. Сейчас Р.Д. Воронина и В.И. Бекетов изучают применение лазерно-индуцированной флуориметрии для создания высокочувствительных методов определения органических и комплексных соединений, параллельно проводится вспомогательное исследование активации химических реакций ВЧ, СВЧ электромагнитными полями [1–4].

С 2010 г. лаборатория сотрудничает с РФЯЦ ВНИИЭФ (г. Саров). В 2013-2014 гг. совместно с Геологическим факультетом МГУ получены три гранта, а также грант с Омским университетом путей сообщения. По гранту с Белорусским институтом физики им. Б.И. Степанова (2012-2013 гг.) достижения опубликованы в топовых журналах и на конференциях международного уровня. Лаборатория сотрудничает с Международным лазерным центром ENEA Фраскати (Италия): А.М. Попов в 2007 и 2011 участвовал в стажировках, прочитаны доклады на международных конференциях и издан ряд работ. Проводятся работы с профессором Н. Оменетто из университета Флориды, США. В 2015-2020 гг. НИЛ лазерной диагностики имеет в общей сложности: 16 докладов на конференциях, 2 патента, 8 статей в журналах, 17 тезисов [1, 4].

Сегодня в состав лаборатории входит 8 сотрудников, в том числе один доктор и 4 кандидата наук. Лаборатория располагает установками для ЛИЭС, ЛИФ, спектрографами, лазерами, высокоскоростными электронно-оптической стробируемой камерой и четырёхканальной платой [1].

При подготовке доклада были подробно рассмотрены исследования, проводившиеся коллективом лаборатории лазерной диагностики за весь период её существования.

Литература

1. https://laser.chem.msu.ru/laboratories/lab_laser_diagnostic
2. [http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/zorkii/7\(kusjakov\).html](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/zorkii/7(kusjakov).html)
3. <https://laser.chem.msu.ru/history#lasdiagn>
4. <https://istina.msu.ru/organizations/department/42322195/stats/>





ПОДСЕКЦИЯ

КАТАЛИЗ

Жюри:

Касьянов И.А., *к.х.н., доц. (председатель)*

Никифоров А.И., *м.н.с. (секретарь)*

Локтева Е.С., *д.х.н., в.н.с.*

Ростовщикова Т.Н., *д.х.н., в.н.с.*

Тарханова И.Г., *д.х.н., в.н.с.*

Атякшева Л.Ф., *к.х.н., с.н.с.*

Пономарёва О.А., *к.х.н., в.н.с.*

Смирнов А.В., *к.х.н., с.н.с.*

Кустов А.Л., *к.х.н., с.н.с.*

Голубина Е.В., *к.х.н., доц.*





Фотокаталитические свойства материалов на основе оксида цинка, полученных при различных концентрациях гидроксида натрия

Аникина М.А., Иванова С.А., Максимов А.И.

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: marusianik@mail.ru

В последнее время большое внимание уделяется применению металлоксидных структур в процессах фотокатализа. Особенно привлекательны для данной области материалы на основе оксида цинка, преимуществами которых являются низкая стоимость изготовления, механическая и температурная стабильность, высокая подвижность носителей заряда [1].

В данной работе материалы на основе ZnO были получены низкотемпературным гидротермальным методом. Такой способ не требует дорогостоящего оборудования и прост в осуществлении, при этом обеспечивается удобство управления условиями синтеза. Это позволяет получать наночастицы с высокой кристалличностью, малой концентрацией примесей и большой удельной поверхностью [2].

Синтезы при различных концентрациях гидроксида натрия (NaOH) (0,025 М, 0,0375 М, 0,05 М, 0,075 М) происходили в водных растворах ацетата цинка ($Zn(CH_3COOH)_2$) в присутствии PVP при температуре 70 °С в течение 30 и 60 минут. После синтеза образцы промывались и сушились при комнатной температуре.

Исследование фотокаталитической активности полученных порошков ($m = 0,02$ г) проводилось в объёме дистиллированной воды 100 мл с концентрацией метилового оранжевого (МО) 10 ppm при освещении УФ источником ($\lambda = 365$ нм). Через равные промежутки времени исследовались спектры поглощения раствора. Фотокаталитическая активность полученных структур оценивалась по скорости разложения МО.

Установлено, что увеличение концентрации NaOH в исследуемом диапазоне улучшает фотокаталитические свойства структур. В случае недостатка NaOH формирование частиц ZnO не происходит, так как разложения МО в присутствии таких материалов не наблюдалось. Дополнительно была обнаружена зависимость фотокаталитических свойств наноструктур ZnO от времени их синтеза. При больших концентрациях NaOH (0,05 М, 0,075 М) с увеличением продолжительности синтеза наблюдается увеличение фотокаталитической активности. Наиболее эффективными оказались материалы, синтезированные в течение 60 минут при концентрации NaOH 0,075 М. Фотокатализ с их участием был продлён до 120 минут, за это время концентрация МО в растворе уменьшилась на 67%.

Полученные материалы могут быть использованы для создания гетеропереходов [3] и фотовольтаических структур [4], так как рассмотренная технология позволяет синтезировать наночастицы ZnO с хорошими фотокаталитическими свойствами, которые способствуют эффективному разделению носителей заряда.

Литература

1. Khan R. et al. Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation. // *Ceramics international*. 2014, V. 40, I. 9B. p. 14827 – 14831.
2. Nalimova S. S. et al. Synthesis and Study of Zinc Oxide Layers Sensitized by Colloidal Nanocrystals // 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EEEPolytech). IEEE, 2019. p. 223-225.
3. Khan R. et al. Facile low-temperature synthesis of ZnO nanopyramid and its application to photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation. // *Materials Letters*. 2014, V. 133. p. 224-227.
4. Lashkova N.A. et al. The synthesis of zinc oxide nanostructures for creating heterostructured photovoltaic elements. // *Semiconductors*. 2016, V. 50, № 9. p. 1276-1282.





Исследование закономерностей конденсации пропилена и изобутилена с формальдегидом в присутствии цеолитных катализаторов

Арвисова С.А.,¹ Беденко С.П.²

Студент, 2 курс магистратуры

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

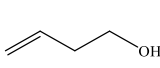
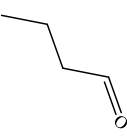
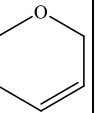
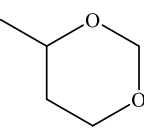
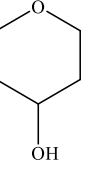
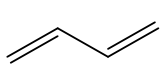
²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: arvisovas@gmail.com

Реакция Принса – это кислотнo-катализируемая реакция, основанная на электрофильном присоединении формальдегида к алкену. В зависимости от структуры субстрата и условий реакции продуктами могут быть замещенные 1,3-диолы, 1,3-диоксаны и ненасыщенные спирты [1] Все они являются ценными химикатами, применяемыми в различных областях: производстве мономеров, отдушек, тонком органическом синтезе и др.

Обычно в качестве катализатора для данной реакции применяют вещества с высокой коррозионной активностью – минеральные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4) или кислоты Льюиса ($AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др.), однако, как было показано ранее, цеолиты являются хорошей альтернативой традиционным гомогенным катализаторам в реакции Принса [2, 3].

Главным недостатком цеолитных катализаторов в данном – невысокая избирательность. Из литературы известно [4], что цеолиты характеризуются высокой формоселективностью (*shape-selectivity*) в различных каталитических процессах, поскольку оптимальная геометрия поры позволяет увеличить избирательность по целевому продукту реакции за счет диффузионных и сферических ограничений. Ввиду данных обстоятельств, нами была изучена конденсация формальдегида с пропиленом в присутствии цеолитов различных структурных типов: H-MFI (Si/Al = 15), H-BEA (12.5), H-MOR (10) и H-FAU (15). Было оценено влияние строения поры, текстурных и кислотных характеристик на активность и избирательность образцов.

Образец	Конверсия CH_2O , %	Селективность по продукту, %					
							
H-MOR	14,0	21,9	10,5	34,9	17,3	9,0	6,4
H-FAU	41,2	4,1	1,2	46,5	32,5	6,5	9,2
H-MFI	19,9	35,7	14,8	28,0	7,8	8,9	4,8
H-BEA	45,0	2,6	1,3	56,6	20,1	9,4	10,0

Литература

- Pastor, I.M., Yus, M. The Prins reaction: Advances and applications // Current Organic Chemistry. 2007, №10(11). p. 925–957.
- Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф. и др. Реакция Принса на гетерогенных катализаторах (обзор) // Нефтехимия. 2020, №4. с. 433–441.
- Vasiliadou, E.S., Gould, N.S., Lobo, R.F. Zeolite-Catalyzed Formaldehyde-Propylene Prins Condensation // ChemCatChem. 2017, №23(9). p. 4417–4425.
- Smit, B., Maesen, T.L.M. Towards a molecular understanding of shape selectivity // Nature. 2008, №7179(451). p. 671–678.





Аминофункционализированные молибденсодержащие гетерогенные катализаторы на основе SBA-15 для окисления модельных смесей сероорганических соединений нефтяного происхождения

Арзьева Н.В., Поликарпова П.Д., Акоюн А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: nina.arzyaeva@gmail.com

Современные экологические требования к моторным топливам ограничивают содержание в них ароматических углеводородов и серосодержащих соединений. При этом в связи с возрастанием количества сернистых соединений в добываемом сырье традиционной технологией гидроочистки не всегда удается достичь снижения содержания серы в нефтяных фракциях до требуемых значений. С другой стороны, технология гидроочистки требует применение дорогостоящих катализаторов, источник дешевого водорода, необходимость блоков очистки газов от сероводорода, высокие капитальные и энергетические затраты для внедрения, которые не могут себе позволить небольшие нефтеперерабатывающие заводы. В связи с этим задача разработки эффективных методов безводородной сероочистки является актуальной.

Среди безводородных методов обессеривания наибольшее распространение получил метод окислительного обессеривания, основанный на переводе сернистых соединений в относительно легко извлекаемые сульфоксиды и сульфоны, с последующим их извлечением из нефтяных фракций методом адсорбции или экстракции.

Особый интерес среди катализаторов окислительного обессеривания представляют мезопористые силикаты, поскольку обладают рядом преимуществ. Они получают широкое распространение в последние годы благодаря высокой площади поверхности, упорядоченной структуре и узкому распределению пор по размерам. Одним из преимуществ таких катализаторов является легкость их модификации и оптимальный размер пор для окисления серосодержащих соединений. Самый простой и быстрый способ нанесения металла на поверхность – пропитка из раствора соли соответствующего металла, однако такой способ не всегда может быть целесообразен и эффективен, так как в процессе реакции возможно вымывание металла с поверхности, из-за чего невозможно использовать катализатор повторно и его эффективность в последующих реакциях может значительно снижаться.

Одним из решений является модификация поверхности различными функциональными группами – «химическая иммобилизация». В данной работе активную часть катализатора, содержащую молибден, наносили путем анионного обмена с предварительно протонированным аминофункционализированным SBA-15 ($\text{Cl}^- \text{N}^+ \text{H}_3\text{-pr-SBA-15}$). Активность полученных катализаторов была исследована на модельной смеси дибензотиофена в додекане. В присутствии синтезированных катализаторов удалось достичь 100%-ой конверсии дибензотиофена в следующих условиях: 60 °C, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=4:1$, время окисления – 120 минут.





Влияние природы прекурсора палладия и введения золота на поведение моно- и биметаллических полимерных катализаторов в реакции Сузуки

Бахвалова Е.С.,^{1,2} Шкерина К.Н.,² Пономарчук Е.Е.,² Никошвили Л.Ж.²

Аспирант, 2 год обучения

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

E-mail: bakhvalova.es@mail.ru

Палладий содержащие каталитические системы, применяемые в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура, обладают хорошими свойствами, приводящими к высокой скорости реакции и выходу продукта близкому к 100%. Тем не менее, большое количество исследований направлено на увеличение активности, селективности и стабильности катализаторов путем легирования палладия различными переходными металлами для создания биметаллических каталитических систем [1].

В рамках данной работы методом пропитки сверхсшитого полистирола марки MN100 разными прекурсорами ($\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ или $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) были синтезированы моно- (Pd) и биметаллические (Pd-Au) каталитические системы. В качестве модельной реакции для изучения поведения катализаторов было выбрано кросс-сочетание 4-броманизола (4-БрАн) и фенилбороновой кислоты.

Было обнаружено, что независимо от содержания палладия и природы прекурсора добавление золота в состав катализатора улучшает его характеристики (активность и селективность). При этом биметаллические катализаторы на основе ацетата палладия более активны по сравнению с образцами, синтезированными с применением бис-(ацетонитрил)палладий(II)дихлорида.

Для наиболее активного биметаллического катализатора Au-Pd/MN100, синтезированного с применением $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и содержащего 1%(масс.) Pd, было проведено исследование влияния типа реактора. Помимо реактора качания был использован термостатируемый реактор, установленный на магнитной мешалке. Показано, что реакция кросс-сочетания идет эффективнее в реакторе с перемешиванием магнитной мешалкой. Катализатор Au-Pd/MN100 позволил довести реакцию до 100% конверсии 4-БрАн за 15 мин при сохранении селективности по целевому продукту реакции (4-метоксибифенил) порядка 94-95%. Важно подчеркнуть, что в случае реактора с перемешиванием магнитной мешалкой активность катализатора оказалась выше, несмотря на то, что нагрузка на катализатор (соотношение $\text{C}_{4\text{-БрАн}}(\text{моль/л})/\text{C}_{\text{Pd}}(\text{моль/л})$) была в 1.7 раза выше по сравнению с реактором качания. Как было обнаружено, скорость перемешивания оказывает слабое влияние на протекание кросс-сочетания, поэтому более высокая конверсия 4-БрАн в реакторе с перемешиванием магнитной мешалкой, вероятно, не связана с ограничениями массопереноса. Наблюдаемое различие может быть связано с составом газовой фазы (азот в одном случае и воздух в другом). Как отмечалось в исследовании [2], использование окислительной атмосферы может ускорить кросс-сочетание за счет формирования пленки PdO на поверхности наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-19-00386).

Литература

1. Dang-Bao, T., Pla, D., Favier, I., Gómez, M. Bimetallic Nanoparticles in Alternative Solvents for Catalytic Purposes // *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 1–33.
2. Collins, G., Schmidt, M., O'Dwyer, C., Holmes, J.D., McGlacken, G.P. The Origin of Shape Sensitivity in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V 53. P. 4142–4145.





Влияние способа нанесения соединений железа на поверхность гидролизного лигнина на эффективность углекислотной конверсии полученных материалов

Бельдова Д.А., Медведев А.А.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: dashabelk@yandex.ru

Чрезвычайно важной с точки зрения экологии проблемой является использование различных не востребуемых углеродных материалов, таких как нефтяные остатки, бытовые углеродсодержащие отходы и т.д. Одним из таких материалов является гидролизный лигнин. Один из возможных вариантов эффективного использования гидролизного лигнина является взаимодействие с CO_2 при повышенной температуре с образованием CO , который можно использовать как энергоноситель или препродукт для промышленного органического синтеза. Использование нанесенных на поверхность углеродных материалов катализаторов приводит к заметному уменьшению температуры процесса [1, 2], а значит и большей применимости данной технологии.

Ранее было показано, что нанесение на поверхность гидролизного лигнина соединений триады железа позволяет снизить температуру процесса [3]. Целью данной работы является отработка данной технологии, а именно разработка оптимального метода нанесения соединений железа на поверхность гидролизного лигнина. В данной работе варьировался растворитель, а также анион соли с последующими физико-химическими исследованиями поверхности полученного материала и последующая углекислотная конверсия для определения оптимального метода нанесения.

Для нанесения на поверхность гидролизного лигнина были выбраны следующие растворители: вода (по влагоемкости), вода (избыток относительно влагоемкости), изопропанол, ацетон, этанол. Были также рассмотрены следующие соли железа: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 , $[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_3$. После пропитки образцы просушивались в

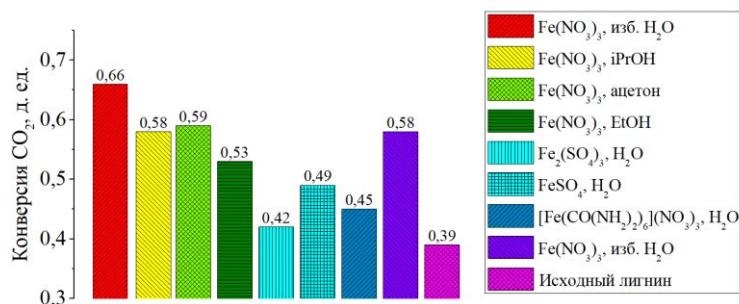


Рисунок 1. Результаты каталитических испытаний.

течение 24 часов при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$. Массовая доля металла в полученные материалах составила 5% масс. Материалы были исследованы методом СЭМ-EDX. Наибольшей однородностью распределения железа по поверхности обладает образец с методом нанесения из водного раствора нитрата железа (III) с избытком воды относительно влагоемкости гидролизного лигнина. Приготовленные материалы были исследованы в реакции углекислотной конверсии в диапазоне температур $200\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Наибольшую конверсию CO_2 при $800\text{ }^\circ\text{C}$ показал образец с пропиткой водным раствором нитрата железа (III) с избытком воды относительно влагоемкости (рис. 1). Все методы пропитки показывают положительный прирост конверсии углекислого газа.

Литература

- Huang X., Zhang F., Maohong F., Wang Y. Catalytic gasification of a Powder River Basin coal with CO_2 and H_2O mixtures // Fuel Processing Technology, 2017, V 161, PP. 145-154.
- Tarasov, A.L., Kostyukhin, E.M., & Kustov, L.M. Gasification of metal-containing coals and carbons via their reaction with carbon dioxide // Mendeleev Communications (2018), 28(5), 530–532.
- Медведев А.А., Кустов А.Л. и др. // Способ получения монооксида углерода из лигнина гидролизного под действием CO_2 . Патент России № RU 2 741 006, 2021.



Получение биметаллических каркасных катализаторов гидрирования оксидов углерода на основе углеродных нанотрубок методом искрового плазменного спекания

Биккулов Д.У., Часовских А.А.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bikkulov@phys.chem.msu.ru

Гидрирование оксидов углерода на кобальт- и железосодержащих катализаторах является одним из важнейших процессов синтеза широкого спектра органических соединений. Для получения катализаторов восстановительной конверсии CO_x частицы переходного металла, как правило, наносят на поверхность пористого, инертного носителя. В последние годы всё чаще в качестве носителя предлагается использовать углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают высокой теплопроводностью, химической инертностью и позволяют достигнуть высокой степени дисперсности металла [1]. Вместе с тем, у таких носителей есть недостаток – низкая насыпная плотность. В данной работе показано, что искровое плазменное спекание (ИПС), которое включает в себя одновременное действие постоянного тока и высокого давления, позволяет получать биметаллические каркасные катализаторы с большей насыпной плотностью.

Обычные УНТ и допированные атомами азота аналоги (N-УНТ), получали методом каталитического пиролиза n-гексана или ацетонитрила над катализатором Co-Mo/MgO при 750 °С. Недопированные УНТ подвергали обработке HNO_3 (65 масс.%) для образования функциональных групп на поверхности (ок-УНТ). Затем методом пропитки наносили частицы, содержащие два металла: Fe-K, Co-Fe, Co-Ni и Fe-Ni, с суммарным содержанием 10 масс.%. Полученные системы после отжига в токе азота подвергали ИПС при температурах 800 °С и 1000 °С. Прекурсоры для спекания и полученные катализаторы исследовали методами РФА, СЭМ и ПЭМ.

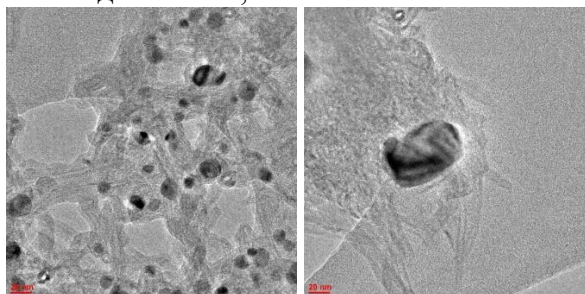


Рисунок 1. Микрофотографии ПЭМ катализатора ок-УНТ – 2,5% Ni – 7,5% Co, спечённого при 800 °С (слева) и 1000 °С (справа).

На рисунке 1 представлены микрофотографии ПЭМ спечённых при 800 °С и 1000 °С катализаторов, содержащих 2,5% Ni и 7,5% Co, на подложке ок-УНТ. При этом ИПС образцов при более высокой температуре приводит к увеличению размера частиц металла, что также подтверждали методом РФА. Частицы железа образовали с никелем и кобальтом интерметаллиды, а в железокалиевых катализаторах железо обнаружено в металлической и карбидной фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217).

Литература

1. Khodakov A. Y., Chu W., Fongalard P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels // Chemical Reviews. 2007, №107(5). p. 1692-1744.



Регулирование физико-химических свойств галлуазитных нанотрубок с помощью кислотной обработки

Боев С.С., Рубцова М.А., Глотов А.П.

Студент, 1 курс магистратуры

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: boev.s@gubkin.ru

Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) – это неорганический алюмосиликатный минерал с молекулярной формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 2$), образованный скрученными пластинами каолина. Длина трубок составляет 0,5-2,0 мкм, внутренний диаметр – 10-30 нм, внешний – 50-100 нм. Внешняя (Si-O-Si) и внутренняя (Al-OH) поверхности галлуазита разноименно заряжены и поэтому проявляют разные химические свойства, которые позволяют осуществлять селективную модификацию нанотрубок [1].

Существуют различные стратегии модификации ГНТ для придания необходимых физико-химических свойств системам на их основе. Стратегии могут основываться на закреплении функциональных групп на поверхности галлуазита, либо на изменении морфологии трубок [2]. Применение того или иного способа зависит от направления дальнейшего использования ГНТ. Например, с помощью кислотной или щелочной обработки галлуазита можно избирательно удалять алюминий или кремний с его поверхности, что в результате позволяет контролировать силу кислотных центров, внутренний и внешний диаметры и площадь активной поверхности нанотрубок.

В данной работе было изучено влияние сернокислотной обработки на физико-химические характеристики галлуазита в зависимости от продолжительности обработки и концентрации модифицирующего агента. Исходный и модифицированные образцы ГНТ были охарактеризованы методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака (табл. 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики образцов галлуазита

Образец	Время травления, ч	Концентрация кислоты, моль/л	Модуль Si/Al	Количество адсорбированного аммиака, ммоль/г
Галлуазит	-	-	0,87	0,57
H-1	6	2	1,11	1,14
H-2	15		2,02	2,23
H-3	18		2,88	2,15
H-4	24		4,08	1,53
H-5	15	5	11,51	1,29
H-6		3	1,72	3,01
H-7		2,5	3,28	1,96

Обработка серной кислотой создает свободные участки во внутреннем пространстве ГНТ, которые впоследствии могут быть заполнены наночастицами активных металлов. Возможность управления физико-химическими свойствами природных нанотрубок в дальнейшем будет использоваться для синтеза бифункциональных катализаторов гидрооблагораживания бионефти. Кроме того, модифицированный галлуазит потенциально является прекурсором цеолитных материалов за счет возможности его гидротермальной перекристаллизации и контроля модуля Si/Al с помощью кислотных агентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-19-00711).

Литература

1. Glotov A., Vinokurov V. et al. // *Nanomaterials from Clay Minerals*. 2019. P. 203-256.
2. Maithri T. et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 261. P. 82-101.





Палладиевые катализаторы на основе модифицированных пористых ароматических каркасов для гидродеоксигенации компонентов лигнинной бионефти

Больных Ю.С., Калинина М.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: julie.pepe.13@gmail.com

На сегодняшний день наиболее перспективными технологиями получения топлив и продуктов нефтехимии считаются процессы, предусматривающие использование возобновляемых ресурсов. Один из таких ресурсов – бионефть – жидкий продукт, получаемый при пиролизе биомассы. Однако из-за высокого содержания кислородсодержащих соединений бионефть требует предварительного облагораживания, например, с помощью процесса гидродеоксигенации.

Целью данной работы было исследование активности трех катализаторов на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в поры пористых ароматических каркасов (PAF), в реакциях гидрирования-деоксигенации компонентов лигнинной бионефти – ванилина, анисового и салицилового альдегидов.

Были синтезированы три носителя: PAF-30, PAF-30-SO₃H (носитель, модифицированный сульфогруппами) и PAF-30-TEA (носитель, модифицированный триэтиламино). В поры данных материалов были нанесены наночастицы палладия. Исследовали активность и селективность полученных катализаторов (рис. 1), а также стабильность.

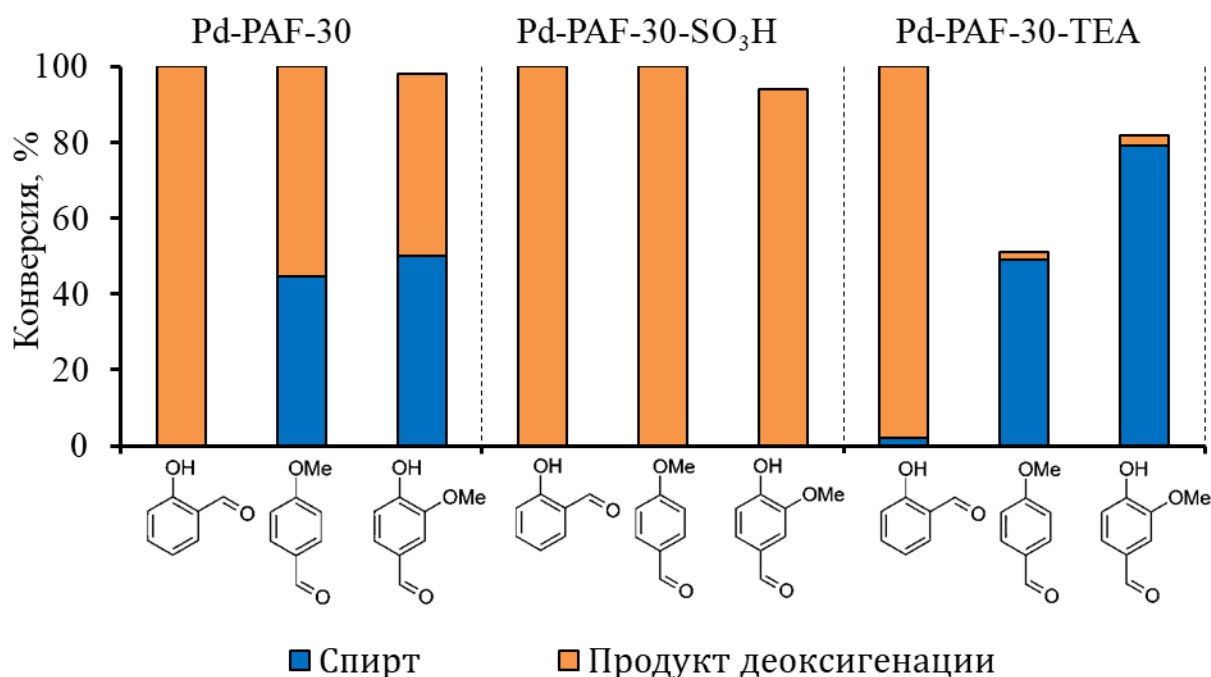


Рисунок 1. Гидрирование ванилина, анисового и салицилового альдегидов.
Условия реакции: катализатор (2 мг); 0.26 ммоль субстрата; i-PrOH, 1.5 мл; 10 атм H₂, 80°C, 30 мин.

Исследование влияния дисперсных катализаторов на термическую деструкцию торфа

Буланова С.А.,^{1,2} Зеленцов С.В.,¹ Вахин А.В.,³ Таджик А.,³ Крапивницкая Т.О.²

Аспирант, 1 год обучения

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

² Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

³ Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: bulanova@iapas.ru

Запасы торфа на сегодняшний день в Российской Федерации оцениваются в 35% от мировых. Согласно стратегии развития торфяной промышленности существует необходимость в модернизации существующих и разработке новых перспективных методов и технологий его переработки. Большой интерес представляет применение продуктов переработки органического сырья в биотопливо. Переработанный торф может применяться в качестве нефтепоглощающего сорбента благодаря высокому содержанию углерода в своем составе и развитой поверхности.

Одной из главных проблем в развитии исследований по переработке торфа является отсутствие детального описания процесса деструкции в присутствии катализаторов. Тем не менее, применение катализаторов при термоокислительной обработке торфа может позволить увеличить конверсию в кислородсодержащие соединения, которые играют положительную роль в составе биотоплива. Таким образом, изучение новых способов переработки и исследование физико-химических процессов в торфе может способствовать развитию в сферах технологии, экономики и экологии.

В данном исследовании приводятся результаты экспериментов с образцами Греко-Ушаковского месторождения верхового сфагнового торфа низкой степени разложения (содержание органического вещества > 90%, зольность < 10% и кислотность > 2,5%). Синтез катализатора (таллата железа) был осуществлен по методике [1]. Степень конверсии была рассчитана с помощью дифференциальных сканирующих калориметрических и термогравиметрических данных. Кинетический анализ был проведен с использованием метода Киссинджера.

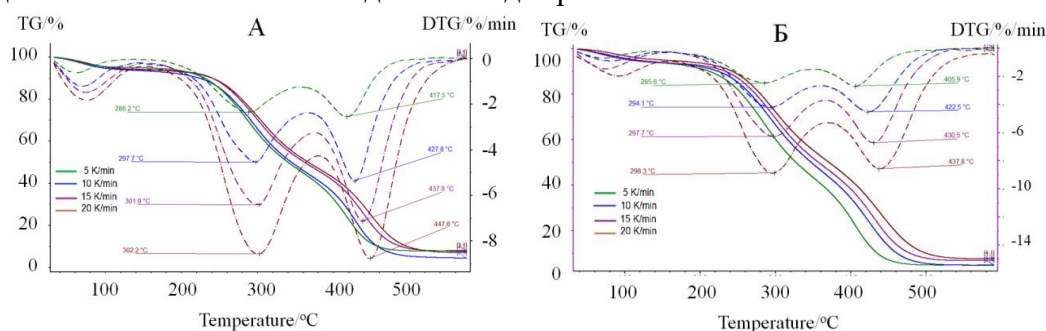


Рисунок 1. Термогравиметрические и дифференциальные термогравиметрические кривые окисления торфа без катализатора (А) и при каталитическом взаимодействии (Б).

Кривые термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализа (рис. 1) показывают, что процесс окисления торфа включает три основные стадии, о чем свидетельствует трехступенчатый характер потери массы на термогравиметрических кривых в обоих случаях: в присутствии и в отсутствие катализатора.

Работа выполнена в рамках темы госзадания ИПФ РАН № 0035 – 2019 – 0001.

Литература

1. Feoktistov, D. A et al. Catalytic Aquathermolysis of High-Viscosity Oil Using Iron, Cobalt, and Copper Tallates. // Chem. Technol. Fuels Oils. 2018, №53 (6). p. 905–912.



Получение и характеристика Cu- и Zn-содержащих каталитических систем на основе цеолита MFI

Булыгина А.И.

Аспирант, 2 года обучения

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

E-mail: anna.i.bulygina@gmail.com

Цеолиты, представляющие собой пористые кристаллические алюмосиликаты, широко используются в качестве катализаторов в промышленности благодаря своей развитой поверхности, варьируемой кислотности и экологичности. Постсинтетическая модификация цеолитов переходными металлами приводит к появлению у цеолитных систем окислительно-восстановительных свойств, что важно для таких каталитических процессов как конверсия лёгких алканов в реакциях парциального окисления, дегидрирования, ароматизации, крекинга и др. [1]. Ввести металл в катализатор можно различными методами, в результате чего будет наблюдаться образование активных металлосодержащих центров различной природы и локализации.

Природа металлосодержащих центров влияет на активность полученных каталитических систем [2]. ИК-спектроскопия представляет собой удобный и информативный метод характеристики металлосодержащих центров различной природы при помощи адсорбции различных молекул-зондов. Так можно различить оксидную и катионную форму металла, а также оценивать количество Льюисовских (ЛКЦ) и Брэнстедовских кислотных центров (БКЦ).

В настоящей работе были получены и исследованы Cu- и Zn-содержащие системы на основе цеолита MFI. NH₄-форму исходного цеолита с соотношением Si/Al = 40 переводили в кислотную форму прокаливанием при 500 °С в течении 4 часов. Медьсодержащие и цинксодержащие образцы были получены из кислотной формы методом ионного обмена в водных растворах Cu(NO₃)₂ и Zn(NO₃)₂ с концентрациями 0,0005 – 1 М с последующей промывкой и сушкой при 70 °С. В качестве других методов модифицирования использовали пропитку по влагеёмкости и нанесение из газовой фазы.

С помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина впервые показано, что устойчивым состоянием цинка в катионной позиции является не ионы Zn²⁺, связанные с двумя БКЦ, как предполагалось в литературе, а структуры, связанные только с одним кислотным центром. Кроме того, по результатам ИК-спектроскопии адсорбированного оксида углерода (II) было установлено образование структур, содержащих две молекулы СО в координационной сфере цинка по аналогии с медьсодержащими образцами. На медьсодержащих образцах был впервые описан эффект присутствия в координационной сфере меди двух разных молекул зондов, а именно H₂O и СО, что может быть использовано для доказательства активации и реакции углеводорода именно на металлическом центре.

Литература

1. Sushkevich V. L. et al. Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol //Science. – 2017. – Т. 356. – №. 6337. – С. 523-527.
2. Gabrienko A. A. et al. Different efficiency of Zn²⁺ and ZnO species for methane activation on Zn-modified zeolite //ACS Catalysis. – 2017. – Т. 7. – №. 3. – С. 1818-1830.





Синтез CuO-ZnO/SiO₂ и CuO-ZnO/CeO₂-SiO₂ с использованием β-циклодекстрина и исследование их каталитической активности в реакции конверсии CO₂ в метанол
Вертепов А.Е., Фёдорова А.А., Кустов А.Л.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: anvertepov2001@mail.ru

Проблема массовых выбросов CO₂ и его влияния на изменение климата остро поднимается последние полвека. Одним из способов уменьшения количеств CO₂ является вовлечение его в различные химические реакции, однако для этого потенциально перспективного метода часто требуются дорогие и сложные катализаторы. Поэтому актуальной задачей становится поиск более дешевых катализаторов.

В данной работе синтезировались образцы CuO-ZnO/SiO₂ и CuO-ZnO/CeO₂-SiO₂ и изучалась зависимость их каталитической активности в реакции гидрирования углекислого газа от физико-химических свойств носителей и готовых катализаторов.

В качестве основного носителя использовался мезопористый силикагель, синтезируемый гидролизом тетраэтоксисилана в среде HNO₃ с использованием в качестве темплата β-циклодекстрина в сочетании с мочевиной или метилированного β-циклодекстрина. Количество воды, используемой для гидролиза, регулировалось следующим образом: рассматривались массовые соотношения SiO₂ к H₂O 1 : 5 и 1 : 20. Образцы CeO₂-SiO₂ были получены введением нитрата церия(III) в раствор циклодекстрина на стадии гелеобразования. Растворы оставлялись на 2 недели при комнатной температуре для гелеобразования и старения геля. После этого полученные желеобразные заготовки сушились при 120 °С (24 часа). Затем они отжигались при 600 °С. Время отжига составило 2 часа для образцов CeO₂-SiO₂ и 4 часа для SiO₂.

На полученные носители методом пропитки по влагеёмкости наносились нитраты меди и цинка в мольном соотношения Cu : Zn = 2 : 1, а также исходя содержания 5 масс.% и 20 масс.% CuO в расчете на массу готового катализатора. Конечной стадией синтеза было переводение нитратов в оксиды путем отжига при 450 °С (4 часа).

Фазовый состав полученных образцов изучен методом рентгенофазового анализа, а текстура образцов исследована методом низкотемпературной адсорбции азота. Исследование текстуры показало, что наибольшая площадь поверхности характерна для образца, полученного с использованием нитрата церия(III) и метилированного β-циклодекстрина, однако диаметр его пор минимален в сравнении с остальными. Наибольший размер пор выявлен в случае использования соотношения количеств оксида кремния к воде 1 : 20, но площадь поверхности для данного образца значительно уступает другим образцам.

Состав полученных образцов исследован методом рентгеноспектрального микроанализа. Полученные результаты позволяют сделать вывод о более равномерном распределении каталитически активных CuO-ZnO по поверхности в образцах, содержащих церий(IV).

Исследование каталитической активности систем CuO-ZnO/CeO₂-SiO₂ показало, что селективность гидрирования с образованием метанола от температуры для этих образцов меняется неравномерно с наличием максимума, причем максимум для образца с β-циклодекстрином находится в области немного более низких температур. Производительность по метанолу постоянно растет с ростом температуры, однако она ниже в случае использования при синтезе метилированного β-циклодекстрина.

Таким образом, в работе проведён анализ влияния на свойства получаемых катализаторов следующих параметров: состава носителя, изменения способа получения носителя, текстуры (пористости и величины поверхности) носителя, состава образца.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106).



Формирование Zr-содержащих покрытий методом микродугового оксидирования

Гаджиев С.Р., Клушин В.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, технологический факультет, Новочеркасск, Россия

E-mail: ramirgadjiev@mail.ru

Одним из современных технологических способов формирования электрохимических защитных оксидных покрытий, является метод микродугового оксидирования (МДО). Особенность процесса в том, что есть возможность включения в состав покрытия веществ на основе компонентов электролитов [1,2], что позволяет использовать МДО-покрытия в различных областях, в том числе в катализе.

Методом МДО из стандартного силикатно-щелочного электролита, содержащего ацетат циркония были сформированы оксидно-керамические покрытия.

Оксидно-керамические покрытия (ОКП) формировали на пористом алюминии (размер пор 0,2 и 0,5мм) в гальваностатическом анодно-катодном (А-К) режиме с прерыванием разряда под действием асимметричного импульсного тока при средней суммарной плотности тока $5,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 30 минут, роль катода выполняла ванна из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения. Полученные ОКП имели толщину $\sim 20 \text{ мкм}$ с содержанием в поверхности Zr в количестве 0,4-0,8 % вес. (рис 1.).

Полученные покрытия могут быть использованы, как каталитические слои в реакциях изомеризации алканов, а также как носители для катализаторов в высокоэкзотермических процессах синтеза углеводородов (синтез Фишера-Тропша (СФТ) [3].

Ранее МДО-покрытия исследовали, как носители для катализаторов СФТ, показали высокую производительность ($16,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \text{ кат} \cdot \text{ч})$) чем для промышленного образца ($9,3 \text{ кг}/(\text{м}^3 \text{ кат} \cdot \text{ч})$) и градиент температур по слою катализатора $0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$. Образцы с размерами пор 0,2 мм катализировали процессы образования углеводородов бензиновой фракции C_{5+} , а образец с порами 0,5 мм был селективен по отношению к УВ C_{19+} .

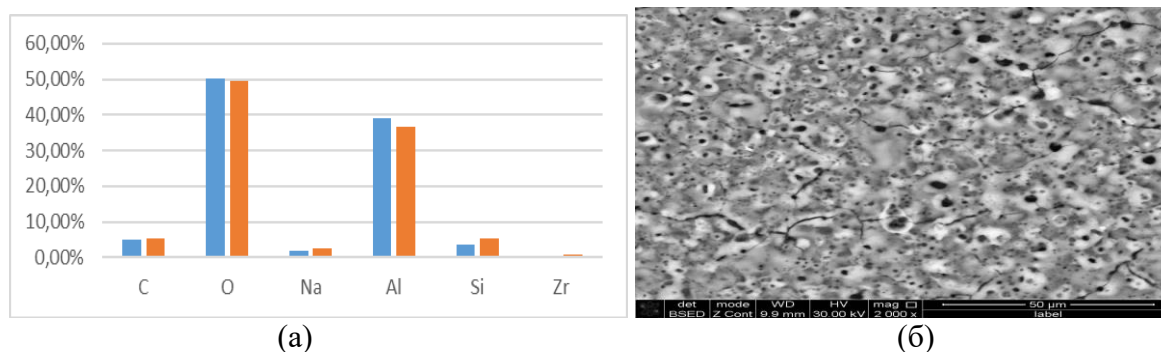


Рисунок 1. Элементный состав участка поверхности (а), изображение участка поверхности по данным СЭМ (б)

Литература

1. Shtefan V.V., Smirnova A. Yu., Synthesis of Ce-, Zr-, and Cu- Containing Oxide Coatings on Titanium Using Microarc Oxidation // Russian Journal of Electrochemistry, 2015, Vol. 51, No. 12, pp. 1168–1175.
2. Паненко И.Н. Получение многофункциональных композиционных покрытий методом микродугового оксидирования // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2017. С. 1-275.
3. Merino D., Sanz O. etc/ Effect of catalyst layer macroporosity in high-thermal-conductivity monolithic Fischer-Tropsch catalysts // Fuel. 210. 2017.P.49-57.



Синтез и исследование катализаторов на основе упорядоченных алюмосиликатов типа Al-MCM-41 и природных нанотрубок в изомеризации ксилолов и этилбензола
Демикхова Н.Р., Артемова М.И., Глотов А.П.

Аспирант, 3 курс

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: natashademihova@gmail.com

Процесс изомеризации ароматической фракции С-8 на сегодня – один из наиболее эффективных способов получения п-ксилола, который, в свою очередь, является сырьем для производства терефталевой кислоты. Целью разработки и модификации катализаторов процесса изомеризации ароматической фракции С-8 является достижения высокого выхода п-ксилола при одновременном снижении общих потерь ксилолов, а также возможностью переработки сырья с высоким содержанием этилбензола [1].

В работе были синтезированы и исследованы композитные функциональные материалы на основе алюмосиликатных нанотрубок (галлуазит) и упорядоченного мезопористого алюмосиликата типа МСМ-41 с разным молным соотношением Si/Al (10 и 40). В качестве источника алюминия использовали изопророксид алюминия или галлуазит. Функциональные материалы были сформованы в виде экструдатов диаметром 1 мм и длиной 2–5 мм с использованием бемита в качестве связующего (40% мас.). Платину наносили методом пропитки полученных носителей раствором соли металла по влагоемкости (содержание Pt 0,5% мас.), в качестве источника платины использовали гексахлороплатиновую кислоту.

Образование упорядоченной фазы Al-MCM-41 в образцах функциональных материалов подтверждено данными рентгенофазового анализа. Было установлено, что функциональные материалы, в которых источником Al является галлуазит, обладают большей удельной площадью поверхности (910 и 1356 м²/г), чем материалы, синтезированные с использованием изопророксида алюминия (764 и 792 м²/г).

Катализаторы исследовали в изомеризации модельного сырья (м-ксилол и этилбензол) на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем в интервале температур 340-400 °С с шагом 20 °С, давлении водорода 1 МПа, объемных скоростях подачи сырья (ОСПС) 1-6 ч⁻¹ и мольном соотношении водород/сырье = 8.

Максимальное значение конверсии этилбензола (37%) было получено при использовании катализатора Pt/Al-MCM-41(10)/Галлуазит/Al₂O₃ при температуре 380 °С. Содержание пара-ксилола в смеси ксилолов при изомеризации этилбензола на всех исследованных катализаторах составило 20-30%. При изомеризации мета-ксилола было установлено, что с повышением температуры на всех катализаторах происходит рост конверсии мета-ксилола и при температуре 400 °С значения достигают 50%. Селективность по пара-ксилолу с ростом температуры от 340 до 360/380 °С возрастает (максимальное значение 47%), однако, при дальнейшем увеличении температуры селективность несколько снижается. При этом наблюдалось образование побочных продуктов изомеризации, делкилирования и дипропорционирования мета-ксилола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00711).

Автор выражает благодарность д.х.н. В.А. Винокурову.

Литература

1. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Artemova M.I., Demikhova N.R., Smirnova E.M, Roldugina E.A., Stavitskaya A.V., Ivanov E.V., Egazar'yants S.V., Vinokurov V.A. Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction. // Applied Catalysis A: General, 2020, Volume 603, 5 August 2020, 117764.



**Новые модельные носители катализаторов на основе пленок $N_xAl_yO_z$** **Дмитрачков А.М.**

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: amd@catalysis.ru

Повышающиеся требования к различным каталитическим процессам вынуждают исследователей разрабатывать новые, либо модифицировать уже используемые катализаторы, что, в том числе, требует детального исследования взаимодействия как активного компонента, так и носителя с компонентами реакционной смеси. В результате данных взаимодействий может происходить модификация катализатора, как за счет побочных процессов, так и за счет целенаправленного проведения процедуры модификации. Оксид алюминия является одним из самых распространённых носителей катализаторов, и поиск путей его модификации для улучшения свойств катализаторов для практических применений вызывает интерес исследователей.

В данной работе представлена процедура введения азота в состав модельного носителя – тонкой пленки оксида алюминия, сформированной на поверхности поликристаллической фольги сплава FeCrAl. Взаимодействие NO с поверхностью первичной пленки AlOx исследовалось методом *in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). По данным РФЭС в использованных условиях происходит введение азота в состав оксидного носителя за счет формирования оксинитридов алюминия ($N_xAl_yO_z$), количество вводимого азота контролируется давлением NO, при этом системы стабильны при прогреве в вакууме вплоть до 700 °С. Морфология носителей исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

Для исследования процедуры введения азота в состав поверхности носителя, термическим напылением в вакууме были приготовлены серии катализаторов Au/AlOx/FeCrAl и Au/N-AlOx/FeCrAl, которые затем подверглись ступенчатому прогреву в вакууме с РФЭС контролем. Показано, что процесс спекания для Au/AlOx/FeCrAl начинается при 300 °С, а для систем Au/N-AlOx/FeCrAl данный процесс начинается при 400 °С. Данный результат показывает, что катализаторы на модифицированном носителе обладают лучшей термической стабильностью. По данным СТМ средний размер частиц не превышал 3 нм, что находится в области каталитической активности золота, и соответствует размерам частиц, легко подвергающихся спеканию. Таким образом, расширение диапазона термической стабильности на 100 градусов позволяет сохранять каталитическую активность золотых наночастиц при более высоких температурах, по сравнению с немодифицированной системой.

Таким образом, нами разработана методика модификации модельного носителя AlOx/FeCrAl. Показано, что катализаторы на модифицированных предложенным образом носителях, обладают более широким диапазоном термической стабильности, что обеспечивает их стабильную работу при более высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. А.В. Нартовой.





Роль катализатора и донора водорода в процессе термического крекинга углеводородов тяжелого нефтяного сырья

Доучаев И.С., Максимов Н.М., Солманов П.С., Зурнина А.А.,
Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Пимерзин А.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Самара, Россия

E-mail: e2.71@mail.ru

Сокращение запасов традиционных легких нефтей все больше подталкивает нефтяную промышленность к переработке более тяжелых нефтей и остатков, что свидетельствует об актуальности данного направления исследований [1].

На сегодняшний день разработан ряд технологий для переработки тяжелых нефтей и нефтяных вакуумных остатков. Одним из перспективных направлений их переработки являются термokatалитические процессы, в которых используются катализаторы на основе природных материалов, имеющие широкую сырьевую базу и являющиеся достаточно дешевыми, что позволяет в ряде случаев отказаться от их регенерации. В данной работе в качестве катализатора был использован катализатор КМК-5, приготовленный на основе природного материала. Катализатор содержит железо в количестве 19 % мас., а также оксиды металлов переменной валентности.

В качестве модельных соединений использовались следующие углеводороды: додекан (х.ч.), декалин (х.ч.), толуол (х.ч.).

Испытания проводились на установке с микропроточным реактором под атмосферным давлением при температуре 500 ± 1 °С. В реактор загружали катализатор в количестве 4,0 см³.

На основании анализа продуктов реакции и схем превращения исходных соединений, для превращений системы «додекан-толуол» на катализаторе КМК-5 наиболее выраженными были реакции крекинга с образованием всего спектра парафиновых и олефиновых продуктов (C₃-C₁₁). Также замечено увеличение количества ароматических производных, что обусловлено использованием в качестве растворителя толуола.

Для превращений системы «декалин-толуол» на катализаторе КМК-5 наиболее выраженными были реакции дегидрирования с образованием нафталина и его производных, а также реакции крекинга, которые протекали с раскрытием цикла исходного декалина и дальнейшим деалкилированием полученных соединений.

В системе «додекан-толуол» отсутствует донор водорода и крекинг не подавляется. В системе «декалин-толуол» крекинг подавляется, так как декалин является донором водорода, а скорость дегидрирования декалина выше, чем скорость крекинга додекана.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что катализатор КМК-5 способствует в основном реакциям переноса водорода. Крекинг в присутствии доноров водорода на данном катализаторе подавляется. Легкость дегидрирования донора водорода определяет интенсивность подавления реакций крекинга.

Литература

1. Dehkissia S., Larachi F., Chornet E. Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Mo-heavy oil interaction. Fuel (2004) – 83. – P. 1323-1331.



Влияние структуры цеолитов TON и MFI на протекание реакции крекинга гексена-1

Дрожжин В.Р., Попов А. Г.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: vityadrozh.97@gmail.com

Пропилен является важным соединением, находящим широкое применение в нефтехимической промышленности. В настоящее время в мире производят 100 млн. тонн пропилена в год и спрос на него постоянно увеличивается примерно на 4,5% в год. Основными коммерческими способами получения пропилена являются паровой крекинг и крекинг вакуумного газойля, но данные способы получения покрывают только 90% спроса на пропилен. В связи с этим разрабатываются дополнительные способы получения пропилена [1]. Одним из перспективных направлений является крекинг компонента легкой нефти — олефинов с длиной углеродной цепи от пяти до семи. Крекинг проводят на молекулярно-ситовых катализаторах, содержащих брэнстедовские кислотные центры. Известно, что размер и структура пор цеолита влияют на селективность процесса крекинга. Широко используемый в нефтехимической промышленности цеолит со структурой MFI обладает невысокой селективностью по пропилену в реакциях крекинга олефинов. Цеолит со структурой TON обладает большей селективностью по пропилену, но причины такого поведения до конца не изучены [2].

В нашей работе было изучено влияние структуры и размера пор цеолитных катализаторов на селективность и активность в реакции крекинга гексена-1. Для реакции были выбраны коммерчески доступные цеолиты с одномерной структурой, TON, и с трехмерной структурой, MFI (рис. 1).

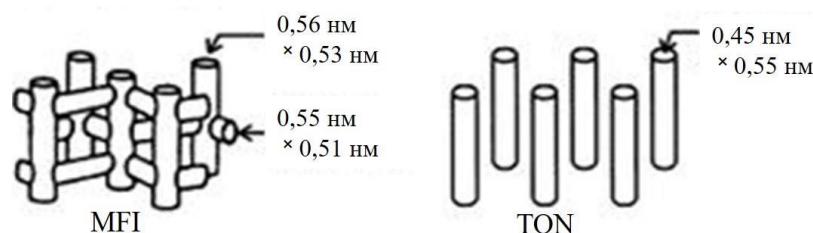


Рисунок 1. Структура и размер пор цеолитов MFI и TON

Образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов и испытаны в реакции крекинга гексена-1 при температуре 500 °С, разбавлении гексен-1/азот равному 1/4 и массовой скорости подачи сырья 40-2500 ч⁻¹.

По результатам кинетических экспериментов, данным ТГ-ДТА, ИК-спектроскопии свежих и закоксованных образцов установлено, что бóльшая селективность катализатора TON по пропилену, по сравнению с MFI, связана с меньшей долей вторичных процессов, протекающих на TON. Показано, что основным вторичным процессом для катализатора TON является димеризация первичных продуктов, этилена и пропилена, а для катализатора MFI — олигомеризация всех первичных продуктов (этилена, пропилена, бутиленов) и их последующая ароматизация. Также было установлено, что в узких порах цеолита TON затруднено коксообразование по сравнению с цеолитом MFI.

Литература

1. Blay, V., Epelde, E., Miravalles, R., & Perea, L. A. Converting olefins to propene: Ethene to propene and olefin cracking. // *Catalysis Reviews*, 2018, 60(2), 278–335
2. Blay, V., Miguel, P. J., & Corma, A. Theta-1 zeolite catalyst for increasing the yield of propene when cracking olefins and its potential integration with an olefin metathesis unit. // *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(24), 5847–5859.

Рутениевые катализаторы на основе модифицированных пористых ароматических каркасов для гидрирования левулиновой кислоты

Дубиняк А.М., Макеева Д.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: atesller@mail.ru

Пористые ароматические каркасы – это полимерные структуры из ароматических колец, органические аналоги молекулярных сит. Благодаря высокой площади поверхности, регулярной жесткой ароматической структуре, а также термической и химической стабильности, их рассматривают как одни из наиболее перспективных материалов в гетерогенном катализе. Данные полимеры, как и используемые для их синтеза мономеры, можно модифицировать простыми методами функционализации.

В данной работе была исследована активность катализаторов на основе наночастиц рутения, иммобилизованных в порах различных пористых ароматических каркасов, в реакции гидрирования левулиновой кислоты (схема 1).

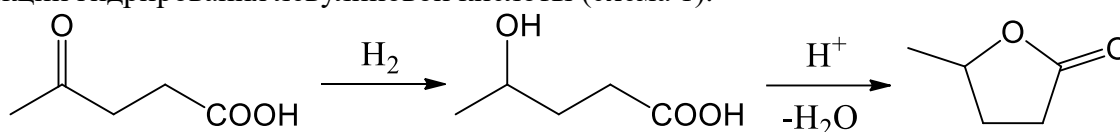


Схема 1. Гидрирование левулиновой кислоты с последующей циклизацией.

Синтезировали несколько носителей: PAF-30, PAF-30-SO₃H и PAF-30-NH₂ (были функционализированы уже готовые носители). На их основе путем пропитки хлоридом рутения (III) с последующим восстановлением боргидридом натрия получили катализаторы, в которых массовая доля металла составила 1%. При 80 °С и 1 МПа H₂ немодифицированный рутениевый катализатор продемонстрировал наибольшую активность в данной реакции, полное превращение левулиновой кислоты в γ-валеролактон было достигнуто за 3 часа, при этом селективность относительно него сохранялась на уровне 99% на протяжении всей реакции. Следует отметить, что Ru-PAF-30-NH₂ и PAF-30-SO₃H проявили более низкую активность: выход γ-валеролактона составил около 50% после 3 часов реакции при тех же условиях. Тем не менее, модифицированные катализаторы оказались столь же селективными и более стабильными. В то время, как для Ru-PAF-30 активность снижается почти в два раза уже после первого цикла повторного использования, Ru-PAF-30-SO₃H выдерживает как минимум пять циклов без значительного ее изменения. (Рис. 1)

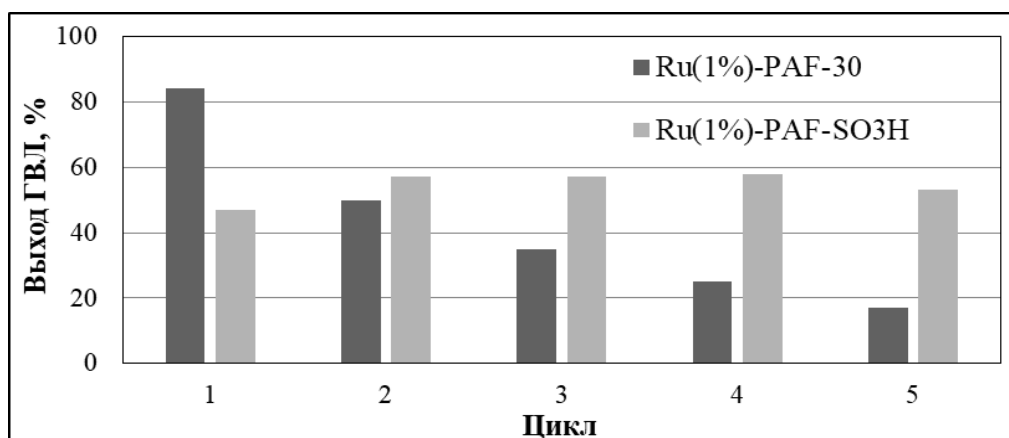


Рисунок 1. Повторное использование катализаторов. Условия реакции: левулиновая кислота (57 мкл, 0.575 ммоль), вода (1.3 мл), катализатор (3 мг), 1 МПа H₂, 90 °С, 1 час.



Каталитическая активность кобальтосодержащих гетерополивольфраматов в реакциях аэробного окислительного обессеривания

Дунько А.В., Есева Е.А., Акоюн А.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: arsenii.dunko@chemistry.msu.ru

В настоящее время одной из важнейших задач нефтепереработки является снижение содержания общей серы в нефтяных фракциях. Гидроочистка как основной промышленный способ удаления сернистых соединений показывает малую эффективность при удалении из сырья конденсированных производных тиафена, содержание которых составляет основную массу в тяжелых нефтяных фракциях. Данную проблему позволяет решить использование альтернативных безводородных методов удаления серы. Метод окислительного обессеривания основан на окислении серосодержащих соединений с последующим извлечением полярных продуктов окисления (сульфоксидов и сульфонов) из углеводородной среды экстракцией или адсорбцией [1]. Важным преимуществом метода является возможность использования кислорода воздуха в качестве окислителя, отличающегося своей доступностью, экологичностью и дешевизной [2]. Сочетание кислорода воздуха и полиоксометаллатов как высокоактивных катализаторов позволяет добиться полного удаления серосодержащих соединений из углеводородной среды при относительно мягких условиях проведения процесса (атмосферное давление, температура не более 150 °С). Полиоксометаллаты – это уникальные катализаторы, привлекающие особое внимание за счет многофункционального активного центра, содержащего протоны, атомы кислорода и металлов. Преимущество взаимодействия ионов металлов, координированных мостиковых и концевых групп заключается в способности таких структур активировать кислород для окисления серосодержащих соединений [3].

В настоящей работе синтезированы катализаторы, представляющие собой полиоксометаллаты на основе различных кобальтосодержащих гетерополивольфрамат-анионов типа Кеггина с цетилтриметиламмонийным катионом (ЦТМА). Исследована их каталитическая активность в реакции аэробного окисления дибензотиафена (ДБТ) в модельном топливе. Наибольшую эффективность показал катализатор, содержащий кобальтозамещенный фосфоровольфрамат-анион состава (ЦТМА₅[PW₁₁Co(H₂O)O₃₉]), в присутствии которого достигнута 100% конверсия ДБТ при следующих условиях проведения реакции: 120 °С, 120 мин, 0,12% масс. катализатора, скорость потока воздуха 6 л/ч.

Таблица 1. Сравнение активности синтезированных катализаторов в реакции аэробного окисления ДБТ (120 °С, 120 мин, 0,12% масс. катализатора, 6 л/ч).

Катализатор	Конверсия ДБТ, %
ЦТМА ₅ [PW ₁₁ Co(H ₂ O)O ₃₉]	100
ЦТМА ₅ [Co ^{III} W ₁₂ O ₄₀]	52
ЦТМА ₆ [Co ^{IV} W ₁₂ O ₄₀]	31
ЦТМА ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	27

Литература

1. Rajendran, A., Cui, T., Fan, H., Yang, Z., Feng, J., Li, W. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // Journal of Materials Chemistry A. 2020, Vol. 8. p. 2246–2285.
2. Eseva, E., Akopyan, A., Schepina, A., Anisimov, A., Maximov, A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts // Catalysis Communications. 2020, Vol. 149, 106256.
3. Hossain, M.N., Park, H.C., Choi, H.S. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil // Catalysts. 2019, Vol. 9(3), 229.





Количественная оценка постсинтетически встроенных атомов Ti в цеолитах со структурой MFI по данным ИК-спектроскопии

Енбаев З.С., Касьянов И.А.

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: zakhar.enbaev@chemistry.msu.ru

Каталитические процессы с участием титансиликалитов обычно протекают в мягких условиях, демонстрируя высокую селективность по целевым продуктам, что снижает затраты на обработку побочных продуктов. Превращение происходит на структурных Ti-центрах, ввиду чего возникает интерес в количественной оценке встроенных в каркас цеолита атомов титана в ходе синтеза или постсинтетического модифицирования. Так как используемые в промышленности кристаллы TS-1 [1] имеют малый размер – эффективный диаметр около 1 мкм и меньше, то появляется необходимость в получении крупноразмерных титансиликалитов для детального изучения встраивания атомов Ti в структуру.

На сегодняшний день в литературе отсутствуют методики синтеза крупных кристаллов TS-1, поэтому было решено сначала получить крупнокристаллические цеолиты типа MFI, а затем проводить встраивание атомов Ti в их каркас [1, 2]. Чтобы оценить влияние дефектности структуры кристалла на встраиваемость титана, были синтезированы образцы, содержащие алюминий, и силикалит-1. Для анализа морфологии, текстуры, структуры и элементного состава всех полученных материалов были использованы СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, порошковая рентгеновская дифракция и рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) соответственно. Качественный и количественный анализ встроенных в структуру атомов Ti проводили с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного дейтерированного ацетонитрила (CD_3CN). Влияние атомов алюминия в структуре исходного образца на встраивание титана изучали по корреляции количества последнего с количеством «силанольных гнезд» по данным РФЛА и спектроскопии 1H ВМУ ЯМР.

В результате работы получены серии образцов с мольным отношением Si/Ti в диапазоне от 4 до 200 и эффективным размером кристаллов от 6 до 35 мкм. По данным порошковой рентгеновской дифракции аморфной и примесной фаз не обнаружено, различий в текстурных характеристиках между синтезированными и модифицированными материалами не наблюдали. Впервые проведена количественная оценка тетраэдрически-координированного титана на основе данных ИК-спектроскопии адсорбированного CD_3CN (полоса 2302 см^{-1}) и показано существенное различие в его содержании в образцах в зависимости от использованного источника Ti. Для алюминийсодержащих образцов, при модифицировании которых использовался тетрабутилортотитанат, было замечено, что наличие алюминия в структуре не повлияло на встраиваемость титана.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10160).

Литература

1. A. Thangaraj, R. Kumar, S. P. Mirajkar, P. Ratnasamy. Catalytic Properties of Crystalline Titanium Silicalites 1. Synthesis and Characterization of Titanium-Rich Zeolites with MFI Structure // Journal of Catalysis, 1991, V.130, p. 1-8
2. A. Werner, P. Bludovsky, C. Selzer, U. Koch, L. Giebler, S. Oswald, S. Kaskel. Hierarchical Ti-Beta Obtained by Simultaneous Desilication and Titanation as an Efficient Catalyst for Cyclooctene Epoxidation // ChemCatChem, 2017, V.20, P. 3860-3869





Катализаторы $\text{MO}_x/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ в селективном окислении CO в избытке H_2 : влияние природы модификатора (M = Cu или Mn) на каталитические свойства

Ефименко Л.А., Каплин И.Ю.

Студент, 1 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: leonid.efimenko@chemistry.msu.ru

Важными шагами к переходу на экологически безопасный вид топлива, водород, являются разработка конструкций топливных элементов, а также эффективных технологий очистки H_2 от загрязняющих соединений, особенно от CO. Удаление следов CO можно осуществлять путем его селективного каталитического окисления (CO-PROX). Перспективными катализаторами в этом процессе могут служить модифицированные медью или марганцем оксидные системы на основе церия, которые ранее применяли в реакции полного окисления CO [1].

В настоящей работе исследовали каталитические свойства в CO-PROX оксидных систем, полученных с использованием темплата СТАВ [2] и включающих ZrO_2 и SiO_2 (ZrSi), не модифицированных и модифицированных медью или марганцем (5 масс.%). Соотношение модификатора (M) и кремния M:Si составляло 4. Каталитические испытания проводили на установке УЛКат-1 («УНИСИТ», Россия), оснащенной проточным стальным реактором с неподвижным слоем катализатора (150 мг) в интервале 50-450 °C. Состав реакционной смеси 4 об.% CO, 3 об.% O_2 , 13 об.% N_2 и 80 об.% H_2 , 95 мл/мин. Высокую скорость потока реакционной смеси выбрали с целью сравнения свойств катализаторов при относительно невысоких значениях конверсии CO. Состав газовой смеси на выходе из реактора определяли методом ГХ (Хроматэк–Кристалл 5000.2, «Хроматек», Россия), применяли колонку Carboxen-1010 PLOT («Supelco», США).

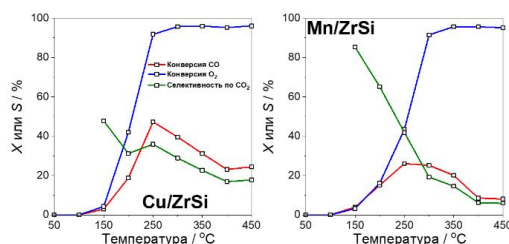


Рисунок 1. Значения конверсии CO, O_2 и селективности катализаторов по CO_2 в реакции CO-PROX.

Результаты каталитических испытаний представлены на Рис.1. При 50-150 °C конверсии CO ($X(\text{CO})$) и O_2 ($X(\text{O}_2)$) составляли менее 10% на всех приготовленных системах. При повышении T до 250 °C конверсии CO и O_2 увеличились в случае модифицированного медью катализатора до 47 и 92%, соответственно. Модификация марганцем оказалась менее эффективной ($X(\text{CO}) = 26\%$ и $X(\text{O}_2) = 45\%$). Кроме того, при температурах реакции, обеспечивающих достижение высокой конверсии O_2 (более 90%) селективность Cu/ZrSi выше, чем у Mn/ZrSi. Причины наблюдаемых различий анализировали с применением физико-химических методов исследования (ТПВ- H_2 , РФА, КР спектроскопия). Таким образом, медь является более эффективным модификатором для $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ по сравнению с марганцем.

Исследования проведены при поддержке программы развития Московского университета и РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90065.

Литература

1. Choi K. H., Lee D. H., Kim H. S., Yoon Y. C., Park C. S., Kim Y. H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016, V. 55, № 16. p. 4443-4450.
2. Ivanov A.V., Lysenko S.V., Baranova S.V., Sungurov A.V., Zangelov T.N., Karakhanov E.A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2006, V. 91. p. 254-260.



**Влияние условий восстановления моно- и биметаллических палладий-железных катализаторов на оксиде алюминия на гидродехлорирование диклофенака****Жилев К.А., Шишова В.В., Вокуев М.Ф.**

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: lirokshd@gmail.com

Загрязнение сточных и грунтовых вод лекарственными препаратами, в частности, нестероидным противовоспалительным средством диклофенак, является насущной экологической проблемой [1]. Удобным способом очистки сточных вод от этого вещества может служить каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) в мягких условиях, приводящее к образованию нетоксичных продуктов [2]. В настоящей работе в качестве катализаторов ГДХ натриевой соли диклофенака (ДКФ) применяли моно- и биметаллические катализаторы (1 масс.% Pd, 10 масс.% Fe), нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Engelhard, 185 м²/г). Катализаторы готовили влажной пропиткой носителя нитратами металлов с последующей сушкой и прокаливанием при 400 °С. FePd/Al₂O₃-1 получен одновременной, FePd/Al₂O₃-2 последовательной пропиткой нитратами металлов (Fe, затем Pd). Восстановление проводили двумя способами: (1) H₂ при 320 °С (Pd-содержащие катализаторы), или (2) водным раствором фенола (75 мг/л) при 30 °С.

Реакцию ГДХ осуществляли при 30 °С в реакторе периодического действия при постоянной подаче H₂, использовали 15 мл раствора ДКФ с концентрацией 75 или 150 мг/л. Анализ продуктов осуществляли методом ВЭЖХ (Agilent 1100, колонка Zorbax SB-C18, 35 °С, УФ-детектор, 278 нм, подвижная фаза А – водный раствор муравьиной кислоты 0.1 моль/л, подвижная фаза В – ацетонитрил (А:В=1:1). Реакционные продукты идентифицировали с помощью ВЭЖХ-МС (Agilent 6120) с квадрупольным детектором в таких же условиях.

Методами РФЭС с *in situ* восстановлением H₂, Мёссбауэровской спектроскопии и ТПВ показано, что высокотемпературное (320 °С) восстановление обеспечивает присутствие в катализаторах 100% Pd⁰, а низкотемпературное (30 °С) – до 20% Pd⁰ наряду с Pd²⁺. Железо в биметаллических системах присутствует в виде Fe²⁺ и Fe³⁺.

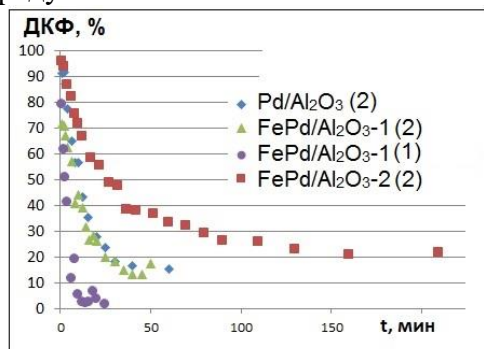


Рисунок 1. ГДХ ДКФ (150 мг/л, 15 мл), 0.1 г катализатора, 30 °С, на катализаторах, восстановленных способом (1) и (2)

Каталитические результаты приведены на рис. 1. Основными продуктами были 2-анилинофенилацетат и 2-(2-хлоранилино)фенилацетат. Добавление железа не влияет в заметной степени на активность катализатора. Восстановление при высокой температуре обеспечивает более высокую скорость реакции ГДХ, однако оно сопровождается гидрированием бензольных фрагментов. Мягкое и энергосберегающее восстановление H₂ в присутствии фенола также обеспечивает значительную скорость реакции и высокую степень ГДХ ДКФ.

Порядок нанесения металлов в биметаллических катализаторах значительно влияет на скорость реакции и на способность металлов к восстановлению.

Авторы выражают благодарность РФФИ (20-53-10005) и Программе развития МГУ.

Литература

1. J. Zhao et al. Kinetics and mechanism of diclofenac removal using ferrate(VI): roles of Fe(3+), Fe(2+), and Mn(2) // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018, v.25, p. 22998–23008.
2. J. Nieto-Sandoval et al. Fast degradation of diclofenac by catalytic hydrodechlorination // Chemosphere. 2018, V. 213. p. 141-148.



**Каталитическое окисление диоксида серы во фторидах натрия и кальция****Зайнулин С.М., Иванова М.С., Томский К.О.***Студент, 3 курс бакалавриата**ФГАОУ ВО Политехнический институт (филиал) Северо-Восточного федерального университета имени М. К. Аммосова в г. Мирном, Мирный, Россия**E-mail: zaynulin.s.m@s-vfu.ru*

Каталитические технологии, используемые для улавливания нежелательных компонентов из отходящих дымовых газов, сегодня в мире занимают лидирующие позиции. Из них наиболее привлекательными являются технологии окисления, использующие в качестве окислителя экологически чистые реагенты, такие как молекулярный кислород.

Фторсодержащие соединения широко используются в органическом синтезе как растворитель при осуществлении окислительных реакций [1-2], что связано с их способностью растворять большое количество молекулярного кислорода, с которым они образуют весьма прочные комплексы [3]. Такое комплексообразование приводит к изменению электронной конфигурации молекулы дикислорода, которая отвечает уже ее синглетному состоянию, чем, возможно, и объясняются аномально сильные окислительные свойства кислорода во фторсодержащих соединениях, а также прочность связи растворенного кислорода с этими веществами.

Ранее [4-5] нами было показано, что системы, содержащие фтор (растворы трифторуксусной кислоты (ТФК), перфтораны, трифторацетаты непереходных металлов), не только растворяют молекулярный кислород, но и активируют его при стандартных условиях.

Однако все перечисленные фторсодержащие соединения (кроме перфторанов) растворимы в воде, что затрудняет последующее разделение. Кроме того, они экологически небезопасны и имеют немалую цену, поэтому стоило сравнить окислительную активность малорастворимого в воде фторида кальция (флюорита) с уже изученными фторсодержащими системами.

В данной работе изучена кинетика окисления SO_2 дикислородом в суспензиях фторида кальция. Показано, что максимальное количество окисленного SO_2 достигается в 0,4 М суспензии CaF_2 и на 30% превышает количество окисленного SO_2 (при расчете на моль соли и на моль фтора) в растворе трифторацетата натрия.

Суспензии CaF_2 могут многократно использоваться при условии их регенерации. Диоксид серы пропускали через суспензию фторида кальция до тех пор, пока непревращенный диоксид серы не фиксировали на выходе из системы. Затем через систему пропускали кислород воздуха, после чего суспензия полностью восстанавливала свою окислительную способность и окисление SO_2 возобновлялось в полной мере.

Таким образом, чередуя процессы насыщения CaF_2 кислородом воздуха и окисления диоксида серы, можно окислить практически неограниченное его количество.

Автор выражает благодарность д.х.н. М.В. Вишнецкой.

Литература

1. Масоуд С.М., Акмалов Т. Р, Артюшин О. И., Бруно К., Осипов С. Н. // Известия академии наук. Серия химическая. 2017. № 9. С. 1601.
2. Гехман А. Е., Столяров И. П., Ершова Н. В., Моисеева Н. И., Моисеев И. И. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 45.
3. Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 2. С. 195.
4. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Солкан В.Н., Жидомиров Г.М., Мельников М.Я. // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 889.
5. Вишнецкая М.В., Иванова М.С., Свичкарев О.М., Будынина Е.М., Мельников М.Я. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 5. С.742.





Влияние катализаторов горения на термическое разложение ароматических нитросоединений

Зар Ни Аунг, Евграфов Г.А.

Аспирант, 4 год обучения

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
инженерный химико-технологический факультет, Москва, Россия*

E-mail: Yesispaing4886@gmail.com

В [1] изучены закономерности катализа горения ароматических нитросоединений. Показано, что они не отличаются от закономерностей для баллистических топлив. Обязательным условием для катализа является формирование над поверхностью горения сажистого каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора, ускоряющих экзотермические реакции. Это в сочетании с более высокой теплопроводностью каркаса, по сравнению с газовой зоной над поверхностью горения топлива без катализатора, приводит к увеличению потока тепла в конденсированную фазу и повышению скорости горения [2].

Однако, в этом плане прямых экспериментальных данных применительно к нитросоединениям получено не было.

Можно полагать, что подтверждением того, что катализ происходит на каркасе, а не в к-фазе, могут служить результаты исследования влияния катализаторов на вспышку и на скорость термического разложения ароматических нитросоединений. В этих условиях контакт взрывчатых веществ (ВВ) и продуктов его распада с частицами катализатора происходит в конденсированной фазе.

В данной работе исследовано влияние тех же катализаторов, что и в [1] (салицилат никеля, салицилат меди в сочетании с углеродными нанотрубками (УНТ)) на температуру вспышки и термическое разложение тринитротолуола (ТНТ) и тринитрорезорцина (ТНР).

Температуру вспышки определяли следующим образом; в нагретый до 100 °С термостат со сплавом Вуда помещали пробирку с таблеткой ВВ массой 50 мг и с этого момента повышали температуру термостата со скоростью 20 ° в минуту и отмечали температуру, при которой произошла вспышка.

При определении времени задержки вспышки в термостат вначале помещали пустую пробирку, чтобы она приняла температуру термостата, затем в пробирку вносили таблетку ВВ массой 50 мг.

Термическое разложение проводили с использованием стеклянного манометра типа Бурдона при температуре 200 °С. Отношение массы образца к объёму реакционного сосуда составляло $50 \cdot 10^{-4}$ г/см³.

Показано, что катализаторы при небольшом содержании (3%) в сочетании с 1% УНТ не влияют на температуру вспышки и на время их задержки ТНТ и ТНР (для ТНТ - 563 К и 560 К для образца с катализатором, а для ТНР (с катализатором и без него) - 524 К) и термическое разложение при более низкой температуре (473 К).

Отметим, что катализаторы увеличивают скорость горения исследованных ВВ в интервале давления 1 – 15 МПа, например, при давлении 2 МПа для ТНТ в ~ 1,9 раза, а для ТНР в ~ 4,3 раза.

Эти данные подтверждают предположение в [1] о том, что катализ горения ароматических нитросоединений также, как и для порохов, происходит на каркасе, а не в реакционном слое к-фазы.

Литература

1. Anatoly P. Denisyuk, Zar Ni Aung, Yury G. Shepelev. Energetic Materials Combustion Catalysis: Necessary Conditions for Implementation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, Vol.46, p.90 – 98.
2. А. П. Денисюк, Л. А. Демидова, В. И. Галкин. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // ФГВ. 1995. Т. 31. №2. С. 32-40.



Катализаторы на основе модифицированных нанотрубок галлуазита для гидродеоксигенации модельных соединений лигнин-целлюлозной бионефти

Засыпалов Г.О., Недоливко В.В., Боев С.С., Мельников Д.П.

Аспирант, 1 год обучения

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: gleb.zasypalov@mail.ru

В последнее время во многих странах возрастает интерес к производству биотоплива путем пиролиза биомассы. Однако прямое использование бионефти в качестве топлива лимитируется высоким содержанием кислорода [1]. Следовательно, бионефть нуждается в предварительном гидрооблагораживании (гидродеоксигенации). В качестве перспективных катализаторов гидродеоксигенации выступают благородные металлы, в частности Ru, нанесенный на природные мезопористые алюмосиликатные нанотрубки (галлуазит, ГНТ). Их уникальное строение дает возможность направленно модифицировать внутреннюю/внешнюю поверхности. Кроме того, высокая термическая стабильность, механическая прочность и низкая стоимость ГНТ обуславливает их широкое изучение в качестве носителей катализаторов.

В работе было синтезировано два катализатора на основе нанотрубок галлуазита с содержанием активного металла – 2% масс. Первый – Ru-содержащий катализатор (Ru/ГНТ). Второй – рутениевый катализатор на основе ГНТ, обработанных 2 М раствором серной кислоты (Ru/ГНТ-М). Активность синтезированных катализаторов в гидродеоксигенации модельного сырья (гваякола) исследовали в диапазоне температур 120-180 °С в автоклавах при давлении H₂ 3.0 МПа (рис. 1).

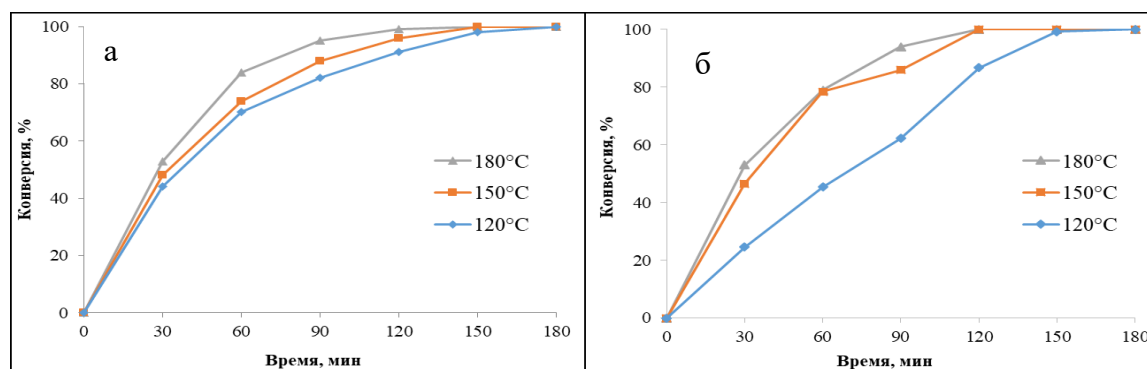


Рисунок 1. Кинетика гидродеоксигенации гваякола на катализаторах Ru/ГНТ (а) и Ru/ГНТ-М (б)

Установлено, что образцы катализаторов Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-М проявляют высокую удельную активность (TOF 646 ч⁻¹ и 218 ч⁻¹ соответственно). В случае катализатора Ru/ГНТ процесс протекает по маршруту прямого гидрирования с сохранением гидроксифрагмента у продуктов реакции (селективность по циклогексанолу 98%). Количественная конверсия (100%) достигается во всем диапазоне температур при использовании катализатора Ru/ГНТ-М. При этом повышенная кислотность модифицированного галлуазита увеличивает долю продуктов деметоксилирования и дегидратации. Селективность по циклогексану составила 12%, по толуолу – 33%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, номер темы FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).

Литература

1. E. Roldugina, A. Glotov, A. Isakov, A. Maksimov, V. Vinokurov, E. Karakhanov // Russian Journal of Applied Chemistry – V. 92. – № 8. – 2019.

Влияние метода введения церия на структуру и каталитическую активность систем Ce/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5

Иванин И.А.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: ivanin.post@gmail.com

Диоксид церия CeO_2 , допированный добавками различных переходных металлов, является главным компонентом перспективных катализаторов для селективного окисления CO в присутствии водорода (CO-PROX) с целью получения водорода высокой степени очистки. Цеолитный носитель не только способствует высокой дисперсности активной фазы, но и может выступать в качестве матрицы, способствующей формированию новых типов активных центров, отличных от оксида [1]. С этой точки зрения, катализаторы на основе церий-модифицированных цеолитов представляют интерес для использования в селективном окислении CO. Целью настоящей работы является установление зависимости каталитической активности цеолитов Ce/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5 в селективном окислении CO от способа введения церия.

В качестве объекта исследования была выбрана серия образцов кобальт- и церий-модифицированных цеолитов Ce/ZSM-5 и Co/Ce/ZSM-5, различающихся силикатным модулем исходного цеолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80, 55, 30$), методом введения церия (пропитка, ионный обмен), содержанием металлов, а также растворителем (вода и этанол), использованным в процессе пропитки. По данным ПЭМ, на поверхности цеолита образуются частицы CeO_2 размером порядка нескольких нанометров. Интересно, что их распределение по размерам зависит от растворителя, использованного в процессе пропитки: по сравнению с водным раствором (рис. 1а), этанол способствует образованию более мелких и однородных частиц (рис. 1б). Эта закономерность наблюдается как для монометаллических, так и для биметаллических Ce-содержащих систем.

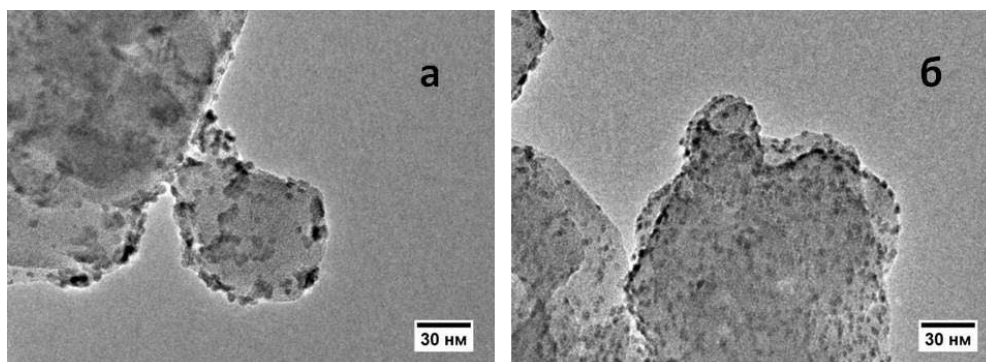


Рисунок 1. Микрофотографии ПЭМ образцов Ce/ZSM-5, содержащих 4% Ce (масс.) полученных пропиткой раствором нитрата церия (III): а – в воде, б – в этаноле

Такая более высокая дисперсность церия приводит к образованию большего числа активных центров (а в биметаллических системах – совместных активных центров с участием кобальта), благодаря чему катализаторы, приготовленные с использованием этанольного раствора, превосходят свои аналоги, полученные из раствора нитрата церия в воде.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ.

Литература

1. Shilina M.I., Udalova O.V., Krotova I.N., Ivanin I.A., Boichenko A.N. Oxidation of Carbon Monoxide on Co-Ce-Modified ZSM-5 Zeolites: Impact of Mixed Oxo-Species // ChemCatChem. 2020, V.12, № 9, p. 2556-2568

Синтез диалкилбиарилфосфиновых и *p*-гетероциклических комплексов на основе платины и исследование их селективности в реакциях гидросилилирования

Иванов А.С., Сухов А.В., Лукин Р.Ю., Качмаржик А.Д.

Студент, 2 курс специалитета

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

Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: minandreybit@mail.ru

В реакции гидросилилирования наибольшую активность показывают катализаторы на основе комплексов платины. К их числу можно отнести такие катализаторы, как катализаторы Спейера $H_2[PtCl_6]$ и Карстеда $[Pt_2(DVTMS)_3]$ (DVTMS – 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном), показывающие большое число каталитических циклов, но довольно низкую селективность и образование различных побочных продуктов.

Решить данную проблему позволяет синтез объемных диалкилбиарилфосфиновых и *N*-гетероциклических комплексов (в основе для построения которых лежат такие природные соединения, как производные пурира: кофеин, теобромин, теofilлин) на основе платины. Использование стерически затрудненных лигандов в составе катализаторов позволяет повысить селективность и число каталитических циклов путем создания кинетических барьеров для агломерации частиц Pt(0).

Стоит отметить уже полученные диалкилбиарилфосфиновые комплексы 1, 2 и 5 (рис. 1), показывающие высокий выход основного продукта и повышенную селективность (по сравнению с каталитической системой Карстеда) в результате реакции гидросилилирования фенилацетиленом дифенилсиланом [1].

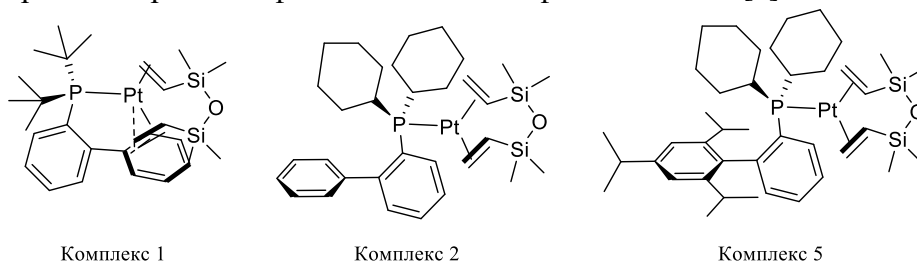


Рисунок 1. Диалкилбиарилфосфиновые комплексы Pt(0) 1а-3а

Также стоит отметить созданные *N*-гетероциклические карбеновые комплексы, устойчивые к воздуху и влаге, на основе платины 10а-10f (табл.1), которые регио- и хемоселективно катализируют гидросилилирование некоторых терминальных алкенов.[2]

Таблица 2. Синтез карбеновых комплексов

Entry	R	Product	Yield [%] ^[a]	Entry	R	Product	Yield [%] ^[a]	Entry	R	Product	Yield [%] ^[a]
1		10a	80 ^[b]	4		10d	70 ^[b]	6		10f	75–80
2		10b	85–90	5		10e	85–90				
3		10c	85–90								

^[a] All yields are for isolated, pure compounds.
^[b] Performed only once.

Литература

- Lukin R.Y., Emelyanov D.A., Kachmarzhik A.D., Sukhov A.V., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. Effect of Buchwald-type ligands on platinum catalyzed hydrosilylation of vinyl terminated polydimethylsiloxane // *Mendeleev Communications*. - 2019. - №10.1016.
- Istvan E. Marko, Sebastien Sterin, Olivier Buisine, Guillaume Berthon, Guillaume Michaud, Bernard Tinant, Jean-Paul Declercq Highly Active and Selective Platinum(0)-Carbene Complexes. Efficient, Catalytic Hydrosilylation of Functionalised Olefins // *Communications*. - 2004. - №10.1002.

Влияние присутствия CO₂ на каталитическое дегидрирование этана на CrO_x/SiO₂ катализаторах

Иващенко А.Н.,^{1,2} Тедеева М.А.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹Российский Государственный Университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

²Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: anivashchenko@mail.ru

Перспективным методом получения этилена является окислительное дегидрирование этана на металлоксидных катализаторах с участием мягкого окислителя – диоксида углерода. CO₂ является парниковым газом, эмиссия которого в атмосферу растёт ежегодно с увеличением темпов роста промышленности. Поэтому дегидрирование этана с участием CO₂ является одним из способов вовлечения CO₂ в химические реакции, также данный метод позволяет снизить температуру реакции и повысить выход целевого продукта по сравнению с прямым дегидрированием этана.

Высокой каталитической активностью в реакции дегидрирования этана в присутствии CO₂ обладают нанесённые хромоксидные каталитические системы, активными центрами которых являются ионы Cr³⁺ и Cr⁶⁺. Концентрация и окислительно-восстановительная способность частиц Cr³⁺ и Cr⁶⁺ зависит природы носителя [1].

Для исследования влияния пористой структуры носителя на активность и селективность хромоксидных катализаторов в реакции дегидрирования этана в присутствии CO₂ была синтезирована серия катализаторов 1-15 масс.% CrO_x/SiO₂ марок Acros (S_{уд} = 747 м²/г, V_{пор} = 0,427 см³/г), КСКГ (S_{уд} = 233 м²/г, V_{пор} = 0,782 см³/г), Degussa (S_{уд} = 136 м²/г, V_{пор} = 0,901 см³/г).

Синтезированные образцы были исследованы физико-химическими методами анализа, такими как: низкотемпературная адсорбция N₂, РФА, УФ-ВИД - спектроскопия диффузного отражения, СЭМ – РСМА.

Результаты каталитических испытаний представлены на рис. 1. Следует отметить, что высокую активность показал образец с наиболее высокой удельной площадью поверхности и на котором преобладают частицы Cr⁶⁺.

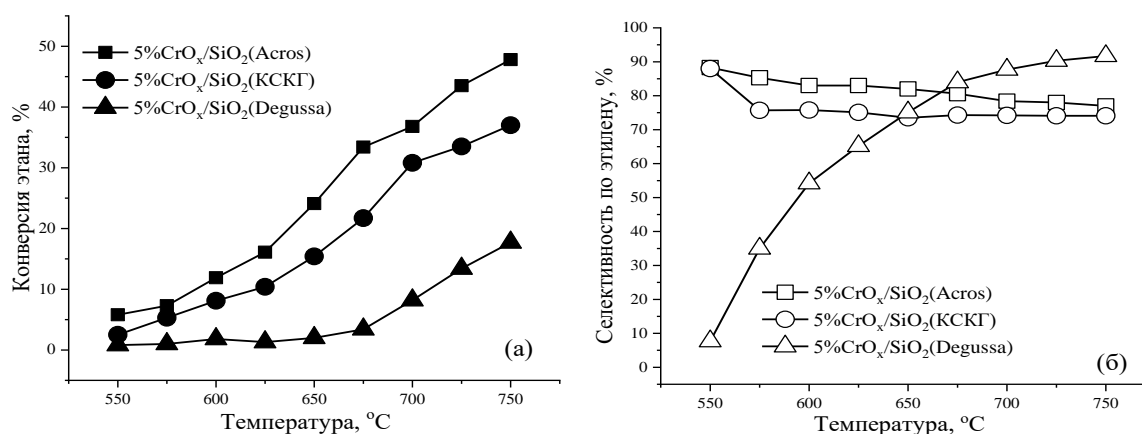


Рисунок 1. Зависимость конверсии этана (а) и селективности по пропилену (б) от температуры на катализаторе 5 масс.%Cr/SiO₂ марок Acros, КСКГ, Degussa.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106).

Литература

1. Tedeveva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V., Leonov A.V., Dunaev S.F. Degydrogenation of propane with CO₂ on Supported CrO_x/SiO₂ Catalysts//Rus. J. Rhys. Chem. A.– 2018.– № 12.– P. 1879-1884.



Синтез, строение и каталитические свойства биядерного комплекса рутения в реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе

Ильященко В.Ю.,^{1,2} Джабиева З.М.,¹ Шилов Г.В.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: virineya_lam@mail.ru

Полиядерные комплексы рутения представляют интерес как перспективные высокоэффективные катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе для создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива. Установлено, что использование в синтезах неорганических полиоксометаллатных лигандов, а также различных противокатионов (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), при замене которых стехиометрический состав комплекса может изменяться, определяющим образом влияет на стабильность и активность катализаторов.

В данной работе приведен синтез биядерного оксохлоридного комплекса Ru(IV) и его взаимодействие с LiCl в 2.5 М растворе HCl . Реакция связывания Ru(IV) из кислого раствора приводит к образованию нового кластерного соединения $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ (1), молекулярная структура которого установлена методом РСА. Кристаллы тетрагональные, пр. гр. $I-42m$, $a = 7.08 \text{ \AA}$, $c = 17.00 \text{ \AA}$, $V = 852.18 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Она состоит из слоев, параллельных плоскости xy , образованных октаэдрами $[\text{RuOCl}_5]^{3-}$ и $[\text{LiCl}_6]^{5-}$. Кристаллическая структура на супрамолекулярном уровне формируется за счет образования пар несимметричных вторичных относительно более слабых связей $\text{Li}\dots\text{Cl}$ в анионе $[\text{LiCl}_6]^{5-}$ с двумя соседними октаэдрами $[\text{RuOCl}_5]^{3-}$ с образованием хлорных мостиков, что приводит к искажению $[\text{LiCl}_6]^{5-}$. Искривленные полиэдры $[\text{LiCl}_6]^{5-}$, соединяясь друг с другом через вершины и ребра, образуют сложный трёхмерный каркас с протяженными каналами вдоль направления структуры, в которые направлены атомы рутения. Атомы лития находятся в октаэдрических пустотах слоя с более рыхлой упаковкой, неподеленные электроны которых направлены в каналы образующегося каркаса и обращены к атомам рутения.

Исследованиями ТГА, ИК- и электронной спектроскопии кластера (1) установлены высокая термостабильность, сохранение биядерной структуры в кислой среде. Показано, что литиевая соль комплекса 1 более стабильна, чем соли с другими катионами в условиях проведения реакции окисления воды. Кластер 1 оказался высокоактивным и стабильным в катализе реакции окисления воды соединениями Ce(IV) . Число оборотов катализатора (TON) в реакции достигает 260 за три часа.

Автор выражает благодарность д.х.н. Т.С. Джабиеву.



Азотсодержащие каталитические системы для тандемных реакций на основе гидроформилирования

Карасаева М.М., Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: moldir.karasayeva@gmail.com

В настоящее время спирты (пропиловый, *n*- и изобутиловый, а также высшие алифатические) получают в двухстадийных процессах, осуществляя сперва гидроформилирование олефинов до альдегидов, а затем гидрирование альдегидов до спиртов на отдельной установке. Объемы выпуска спиртов и альдегидов, широко востребованных в качестве растворителей, реагентов для органического синтеза и основ для создания ПАВ, по технологиям оксо-синтеза достигают 11 млн. тонн в год. Тандемные реакции гидроформилирования-гидрирования и гидроаминаметилирования олефинов представляют собой перспективные способы промышленного получения спиртов и аминов [1,2]. Для осуществления указанных превращений требуется применение каталитических систем, активных как в гидроформилировании, так и в гидрировании альдегидов до спиртов и енаминов до аминов (рис. 1).

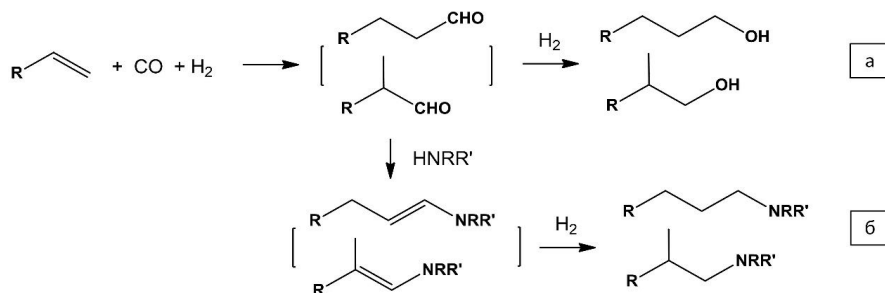


Рис. 1. Схемы тандемных реакций гидроформилирования-гидрирования (а) и гидроаминаметилирования (б)

Данная работа посвящена поиску универсальных каталитических систем на основе соединений родия с азотсодержащими лигандами для тандемных реакций гидроформилирования-гидрирования и гидроаминаметилирования. На первом этапе исследований проводился скрининг гомогенных каталитических систем, содержащих $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в качестве каталитического прекурсора, и модифицирующие добавки – алкил- и ариламины различного строения (всего 13 выбранных соединений). В качестве модельного непредельного субстрата использовали октен-1; испытания проводили при давлении синтез-газа ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$), равном 4.5 МПа и температурах 60-120 °С, мольных соотношениях $\text{N}:\text{Rh} = 10:1$ и 100:1. Установлено, что наибольшей гидрирующей способностью по отношению к альдегидам обладают каталитические системы, включающие третичные алкиламины.

В настоящее время осуществляется синтез макромолекулярного лиганда $\text{PEG}(\text{NMe}_2)_2$ путем модификации полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1500 г/моль.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00143).

Литература

1. Kalck P., Urrutigoity M. Tandem Hydroaminomethylation Reaction to Synthesize Amines from Alkenes // *Chemical Reviews*. 2018. № 118 (7). p. 3833-3861.
2. Torres G., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols via hydroformylation // *Catalysis Science & Technology*. 2015. №5. p. 34-54.



Полифункциональные ионные жидкости с Бренстедовским кислотным центром иммобилизованные на мезопористом носителе типа МСМ-41

Кедало А.А., Есева Е.А., Акоюн А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: nastyia.kedalo@mail.ru

С каждым годом растет количество сероорганических соединений в нефтяных фракциях, ухудшая качество получаемых в результате переработки топлив. Оксиды серы, образующиеся при сжигании топлива, оказывают негативное влияние, как на окружающую среду, так и на здоровье человека [1]. В настоящее время для удаления из углеводородного сырья различных сернистых соединений активно развиваются безводородные методы обессеривания. Наиболее перспективным является метод окислительной десульфуризации, основанный на окислении серосодержащих соединений и последующим удалением продуктов окисления из углеводородной среды экстракционными или адсорбционными методами. Сочетание пероксида водорода как окислителя и катализатора на основе ионной жидкости, включающей Бренстедовский кислотный центр и атом переходного металла, является интересным подходом для создания высокоэффективного и селективного катализатора в реакции окисления серосодержащих субстратов [2, 3].

В настоящей работе впервые синтезированы иммобилизованные полифункциональные ионные жидкости, обладающие Бренстедовской кислотностью и содержащие фрагменты никотиновой и фосфорномолибденовой кислот, на поверхности мезопористого силиката типа МСМ-41. Нанесение проводили методами пропитки и химической иммобилизации с предварительной пришивкой фрагмента никотиновой кислоты к функционализированной поверхности носителя. Гетерогенизация полифункционального активного компонента на поверхности МСМ-41 позволила легко отделять катализатор и повторно использовать без потери активности в течение 5 циклов (рис. 1). Достигнуто 100% удаление ДБТ при следующих условиях: 30 мин, H_2O_2 : ДБТ=6:1 (мол.), 0.5% масс. катализатора, 80 °С.

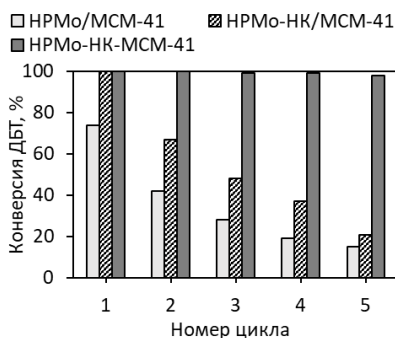


Рисунок 1. Влияние количества повторных циклов окисления на активность катализаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-00114).

Литература

- Zhao, H., Baker, G.A. Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2015, 9, 262–279.
- Zhu, W., Huang, W., Li, H., Zhang, M., Jiang, W., Chen, G., & Han, C. (2011). Polyoxometalate-based ionic liquids as catalysts for deep desulfurization of fuels. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 1842–1848.
- Akopyan, A.V., Eseva, E.A., Polikarpova, P.D., Kedalo, A.A., Vutolkina, A.V., Glotov, A.P. (2020). Deep Oxidative Desulfurization of Fuels in the Presence of Brönsted Acidic Polyoxometalate-Based Ionic Liquids. *Molecules*, 25(3), 536.



**Структура и каталитические свойства Fe-Cr/C катализаторов восстановления CO₂****Ким О.А.,^{1,2} Коклин А.Е.,¹ Покусаева Я.А.,¹ Богдан Т.В.^{1,2}**

Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РоссияE-mail: ssana0102@gmail.com

Одним из наиболее распространенных способов сокращения количества диоксида углерода в атмосфере является его улавливание и переработка в другие химически важные вещества (Carbon Capture, utilization and storage, CCUS) [1]. Гидрирование углекислого газа на различных железосодержащих катализаторах ведет к образованию смеси углеводородов, метанола и монооксида углерода [2]. Целью данной работы являлось проведение каталитического гидрирования CO₂ на Fe-нанесенных на углеродный носитель Сибунит катализаторах и изучение их структуры.

В процессе работы был приготовлен ряд различных FeK- и FeCr-содержащих катализаторов на синтетическом углеродном носителе Сибунит. Гидрирование CO₂ изучали в диапазоне температур 200-400 °С при давлении 80-85 атм и соотношении CO₂:H₂= 1:1, объемная скорость подачи реагентов составляла 4800 ч⁻¹ (при н.у.)

Таблица 1. Конверсия CO₂ и селективности образования продуктов на FeCr и FeK катализаторах при 400 °С и 80-85 атм

Катализатор	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %	
		CO	C _x H _y
5Fe1Cr/C	23	98	2 ^a
5Fe5Cr/C	22	98	2 ^a
5Fe0.25Cr/C	20	89	11 ^a
20Fe1Cr/C	19	72	28 ^a
5Fe0.25K/C	19	73	27 ^b
20Fe1K/C ^c	23	51	49 ^b

^a CH₄ и следовые количества C₂-C₄, ^b углеводороды C₁-C₁₂, ^c данные получены при 350 °С

Строение катализаторов было изучено при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и магнитометрического анализа. На поверхности катализаторов присутствуют фазы чистого металла, различных оксидов и карбидов железа. Было найдено, что железный катализатор, промотированный калием, обладает большей активностью в реакции гидрирования и характеризуется образованием тяжелых углеводородов. Это объясняется наличием карбидов железа на поверхности, что было подтверждено данными физико-химического анализа.

Автор выражает благодарность д.х.н. П.А. Чернавскому и В.И. Богдану.

Литература

1. Aulice Scibioh, Viswanathan B., Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels // Elsevier, Amsterdam, 2018.
2. Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Lunin V.V., Bogdan V.I., CO₂ hydrogenation on Fe-based catalysts doped with potassium in gas phase and under supercritical conditions // Mendeleev Communications. Elsevier BV, Netherlands, 2019, № 4(29), p. 382-384.



Эвтектическая смесь бифенила и дифенилметана как жидкий органический носитель водорода: исследование процесса гидрирования на платиновых катализаторах

Кондратьева В.Ю.,¹ Мартыненко Е.А.,¹ Вережкин С.П.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Самарский Государственный Технический Университет, химико-технологический факультет, Самара, Россия

²Ростокский Университет, институт химии, г. Росток, Германия

E-mail: Kondratiieva97@yandex.ru

Для исследования каталитических свойств эвтектической смеси были синтезированы платиновые катализаторы на носителях Al_2O_3 , MCM-48 и SiO_2 с содержанием металла 2% масс. Исследование кинетических проводили на проточной каталитической установке при температурах 130-170 °С, давлении 1-4 МПа, объемной скорости подачи сырья 5-15 ч⁻¹ и кратности водород/сырье 500 нм³/м³. Перед испытаниями катализатор восстанавливали в токе водорода при 400 °С в течение 2 ч.

Реакция гидрирования эвтектической смеси бифенила (БФ) и дифенилметана (ДФМ) является последовательной с образованием циклогексилбензола и циклогексилметилбензола в качестве промежуточных продуктов и бициклогексила и дициклогексилметилбензола в качестве конечных продуктов гидрирования (рис. 1).

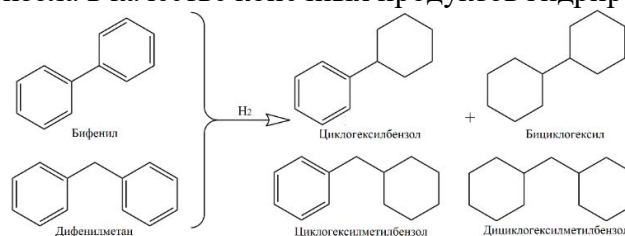


Рисунок 1. Схема гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана

Исследование показало, что активность катализаторов снижается в ряду $2\text{Pt}/\text{MCM-48} > 2\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2\text{Pt}/\text{SiO}_2$. Наибольшее значение константы скорости соответствует катализатору $2\text{Pt}/\text{MCM-48}$ во всём интервале температур (рис. 2).

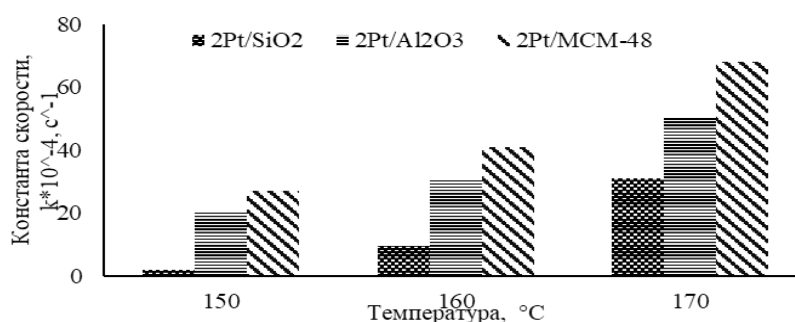


Рисунок 2. Зависимость констант скорости гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана от температуры

Показано, что гидрирование смеси бифенила и дифенилметана чувствительно к размеру частиц и дисперсности активной фазы: чем выше дисперсность, тем выше константа скорости. Использование мезопористых структурированных силикатов в качестве носителя приводит к более однородному распределению и значительно лучшей дисперсности металла в образцах, что положительно сказывается на его каталитических свойствах. На основании полученных экспериментальных данных $2\text{Pt}/\text{MCM-48}$ рекомендуется для проведения дальнейших исследований.

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



Удаление сульфонов из окисленных нефтяных фракций путем каталитической деструкции

Красножонов Р.С., Голубев О.В., Акоюн А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: ruslan.krasnozhanov@chemistry.msu.ru

В настоящее время растет добыча тяжелой и высокосернистой нефти по причине истощения запасов легкоизвлекаемой нефти. Переработка такой нефти традиционными методами обессеривания является весьма затруднительным и энергоемким процессом, требующим больших капитальных вложений. Ухудшение качества нефтяных продуктов и топлив ведет не только к загрязнению окружающей среды, но и угрожает здоровью человека [1]. Этот факт в совокупности с ростом экологических требований к топливам создает необходимость в разработке и развитии альтернативных методов переработки и очистки нефти.

Одним из наиболее перспективных способов удаления сераорганических соединений из нефтепродуктов является метод окислительного обессеривания [2]. Важное достоинство данного метода – простота исполнения и возможность проводить реакции в мягких условиях, что упрощает аппаратное оформление и, следовательно, снижает стоимость процесса. Окислительное обессеривание является эффективной и недорогой альтернативой гидроочистке для удаления сернистых соединений из тяжелых дистиллятов нефти. Окисленные в процессе серосодержащие компоненты нетрудно выделить с помощью экстракции или адсорбции. Однако, использование данных методов приводит к потере ценного углеводородного сырья для моторных топлив. Избежать потери можно с помощью метода деструкции, в ходе которого происходит отщепление молекулы оксида серы (IV) с образованием соответствующего углеводорода. Таким образом, развитие и разработка каталитических процессов селективной деструкции [3] окисленных серосодержащих соединений является актуальной задачей.

В данной работе для изучения процессов деструкции сульфонов были получены каталитические системы на основе оксидов металлов (MgO, ZnO), нанесенных на мезопористый носитель MCM-41. Активность данных катализаторов была исследована в стационарных реакторах при варьировании различных параметров реакции деструкции на модельной смеси сульфона дибензотиофена, растворенного в толуоле и гексадекане.

Кроме этого, были проведены испытания в проточной системе при 350 °C на модельной смеси, состоящей из сульфона дибензотиофена и 1-метилнафталина. Было показано, что использование катализатора 10%MgO/MCM-41 в проточной системе позволяет снизить содержание серы в продукте на 41%.

Литература

1. Hamid Rajabi, Mojgan Hadi Mosleh, Parthasarathi Mandal, Amanda Lea-Langton, Majid Sedighi. Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing – Global emission inventory and environmental release. // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 727.
2. Diana Juliao, Fatima Mirante, Susana O. Ribeiro, Ana C. Gomes, Rita Valença, Jorge C. Ribeiro, Martyn Pillinger. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels using homogeneous and SBA-15-supported peroxophosphotungstate catalysts. // *Fuel*. 2018. V. 241. P. 616–624.
3. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Паренаго О.П., Хаджиев С.Н. Разложение окисленных серосодержащих компонентов сырой нефти и нефтехимии в условиях наногетерогенного катализа. // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. С. 548-552.



Каталитические свойства биметаллических частиц золото-медь в реакции дейтеро-водородного обмена

Леонова М.В., Пшеницын М.Б., Кудинова Е.С., Боева О.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: olga.boeva@mail.ru

Гетерогенные каталитические системы на основе биметаллов обладают уникальными каталитическими характеристиками по сравнению с их монометаллическими аналогами [1]. Объектами исследования данной работы являются наночастицы (НЧ) меди, золота и бинарных наносистем Au_n-Cu_m (75:25, 50:50, 25:75), нанесённые на носитель $\gamma-Al_2O_3$. НЧ имеют близкие размеры 6-11 нм. Исследуемые наночастицы и их биметаллические соединения получены методом пропитки носителя растворами солей металлов с последующим разложением и восстановлением в токе водорода. Каталитическая активность НЧ изучена в реакции дейтеро-водородного обмена при температуре кипения жидкого азота (77 К) [2]. Результаты исследований представлены на рис. 1 в виде зависимости логарифма удельной каталитической активности ($K_{уд}$) от природы и соотношения металлов в наночастице.

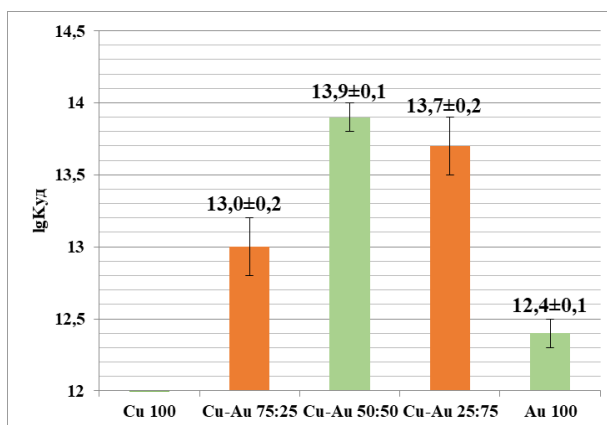


Рисунок 1. $K_{уд}$ образцов в реакции дейтеро-водородного обмена при 77 К.

Из результатов исследований можно сделать следующие выводы:

1. Моночастицы меди не проявляют каталитическую активность в дейтеро-водородном обмене при 77 К, а моночастицы золота обладают низким значением активности.

2. Биметаллические наночастицы Au_n-Cu_m обладают большей каталитической активностью по сравнению с монометаллическими системами.

Наблюдается эффект синергизма в биметаллической системе. Результаты свидетельствуют о наличии электронного взаимодействия между компонентами бинарной Au-Cu системы (лигандный эффект).

3. Зависимость каталитической активности биметаллических катализаторов зависит от соотношения Au : Cu. Каталитическая активность в реакции дейтеро-водородного обмена увеличивается в ряду $Au-Cu 25:75 < Au-Cu 75:25 \leq Au-Cu 50:50$. Существует оптимальное соотношение металлов в системе, которое обеспечивает максимальную каталитическую активность и позволяет повысить эффективность использования прекурсора золота.

Литература

1. Сергеев Г. Б. Нанохимия // Москва. 2007. 333 с.
2. Boeva O. A., Ershov, B. G., Zhavoronkova, K. N., Odintsov, A. A., Solovov, R. D., Abkhalimov, E. V., & Evdokimenko, N. D. Catalytic properties of gold nanoparticles in H_2-D_2 exchange and ortho-para hydrogen conversion // Doklady Physical Chemistry. – Pleiades Publishing, 2015. – V. 463. – №. 2. – P. 165-167.

Полиоксометаллат типа Андерсона иммобилизованный на мезопористом силикате типа MCM-41 как эффективный катализатор окислительного обессеривания модельного топлива

Лукашов М.О., Есева Е.А., Акоюн А.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: lumak77@yandex.ru

В последние годы в добываемом углеводородном сырье наблюдается значительный рост содержания сернистых соединений, которые отрицательно влияют на процессы нефтепереработки и качество получаемых продуктов, а также оказывают негативное воздействие на окружающую среду [1]. Распространенным и широкоизвестным методом удаления серы из углеводородного сырья является гидроочистка, использование которой становится нерентабельным ввиду ужесточения условий проведения процесса и, соответственно, роста капитальных и энергетических затрат [2]. Вследствие этого разрабатываются новые технологии, способные обеспечить более высокую эффективность обессеривания при более мягких условиях проведения процесса [3]. Один из таких методов – окислительное обессеривание, основанное на окислении сераорганических соединений с последующим их извлечением полярным растворителем или адсорбентом из углеводородной среды.

Аэробное окислительное обессеривание как наиболее перспективный метод удаления серосодержащих соединений предполагает использование доступного, экологичного и дешевого кислорода воздуха в качестве окислителя, однако современные разработки предполагают окисление производных тиофена при температуре порядка 300–350 °С, что отражается на низкой селективности процесса [4].

В настоящей работе осуществлен синтез иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона на модифицированной 1-метилимидазолом поверхности мезопористого силиката типа MCM-41 (рис. 1). Испытана его каталитическая активность в реакции аэробного окисления модельного топлива, содержащего дибензотиофен (ДБТ) в качестве сернистого субстрата. Изучены кинетические зависимости реакции окисления ДБТ, влияние температуры и дозировки катализатора на конверсию ДБТ, а также возможность повторного использования катализатора. Определены оптимальные условия для окисления ДБТ. Достигнута 100%-ая конверсия по ДБТ в присутствии 0,06% масс. синтезированного гетерогенного катализатора при температуре реакции 120 °С в течение 180 мин, скорость потока воздуха 6 л/ч.

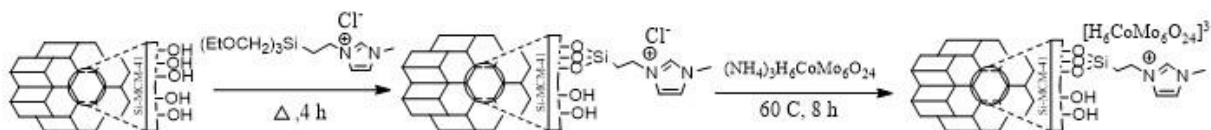


Рисунок 1. Синтез иммобилизованного полиоксометаллата типа Андерсона на модифицированной поверхности мезопористого силиката типа MCM-41.

Литература

1. A. Akopyan, E. Eseva and et al. Deep oxidative desulfurization of fuels in the presence of Brönsted acidic polyoxometalate-based ionic liquids // *Molecules*, 2020, 25, 536.
2. Bhutto A. W., Abro R., Gao and et al. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016. V.62. P.84–97.
3. W. Trakarnpruk, K. Rujiraworawut. Oxidative desulfurization of gas oil by polyoxometalates catalysts // *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, 411–414.
4. Ismagilov Z., Yashnik S. and et al Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels // *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2011. V.53. N.3. P.199–255.



Новые бис(фенокси-иминные) комплексы Ti(IV) в сочетании с Al/Mg активаторами – катализаторы полимеризации и сополимеризации этилена

Магомедов К.Ф., Гагиева С.Ч.

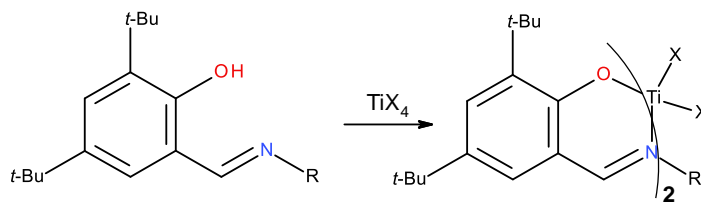
Сотрудник (соискатель)

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

E-mail: axlrnoston@gmail.com

Разработанные в 80 годах прошлого века группой Т. Фуджиты дихлоридные комплексы переходных металлов 4 группы с фенокси-иминными лигандами (FI-катализаторы) по сей день остаются одной из самых востребованных групп пост-металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов, позволяющих синтезировать широкий круг полимерных материалов с эффективностью, не уступающей лучшим металлоценам. В большинстве случаев процесс проходит в режиме «живой» полимеризации, приводящей к получению полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. При синтезе сополимеров, помимо мономодальности, достигается равномерное распределение сомономерных звеньев в макромолекуле, обеспечивающее отличные физико-механические характеристики материала. Однако, одно обстоятельство существенно затрудняет широкое внедрение данной группы катализаторов в промышленное производство. Для активации FI катализаторов применяются различные алкилалюмоксаны – продукты контролируемого гидролиза производных триалкилалюминия, являющиеся соединениями с неустановленной, по большому счету, структурой, к тому же изменяющейся со временем. Для успешной активации FI прекатализаторов используются значительные избытки алкилалюмоксанов ($Al/M \geq 1000$), и этот фактор очень существенно увеличивает себестоимость продукта. По этой причине значительные усилия исследователей направлены на разработку более доступных и «предсказуемых» активаторов (MAO-free catalytic systems).

Нами синтезирован ряд дихлоридных и диалкоксидных комплексов Ti(+4) с FI лигандами, содержащими как ароматические, так и алифатические радикалы в иминном фрагменте, в том числе и перфторированные (рис. 1). Структура новых соединений установлена на основании комплекса аналитических данных (1H , ^{13}C , ^{19}F -ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, РСА, элементный анализ). В присутствии Al/Mg со-катализаторов исследуемые комплексы эффективно катализируют полимеризацию этилена с активностью до 4200 кг ПЭ/моль Ti ч атм. и сополимеризацию этилена с пропиленом. Показано, что в отличие от MAO, Al/Mg активаторы формируют активные катализаторы из диалкоксидных комплексов. В результате синтеза образуется СВМПЭ с низкой степенью переплетения макромолекул, что позволяет перерабатывать его безрастворным методом в ориентированные пленки с прочностью до 3 ГПа.



X = Cl; O-iPr

R = C₆H₅; C₆F₅; C₇H₁₅; C₇H₂F₁₃; C₁₀H₂₁; C₁₀H₄F₁₇;

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-03-00312.





Гетерогенные магнитно-разделяемые катализаторы для Фентон-подобных процессов окисления органических соединений

Магомедова А.Г.

Аспирант, 2 год обучения

*Дагестанский государственный университет,
химический факультет, Махачкала, Россия*

E-mail: asiyat_magomedova1996@mail.ru

Основными источниками загрязненных сточных вод являются предприятия жилищно-коммунального хозяйства, промышленности и агропромышленного комплекса, на долю которых приходится более 90 процентов общего объема сброса загрязненных сточных вод. Кроме того, источниками загрязнения подземных и поверхностных вод в нашей стране могут быть аварийные разливы и утечки нефти и нефтепродуктов при их добыче, транспортировке, переработке и хранении. Так, загрязнение подземных вод пестицидами связано, в основном, с сельскохозяйственными объектами и обусловлено фильтрацией поверхностных вод и атмосферных осадков из накопителей отходов и полей фильтрации, с сельскохозяйственных массивов, обрабатываемых ядохимикатами и удобрениями, животноводческих комплексов и птицефабрик, мест хранения ядохимикатов и удобрений.

В связи с этим, в настоящее время большое внимание уделяется разработке высокоэффективных методов очистки сточных вод от органических соединений. В последние десятилетия химические методы окисления, связанные с образованием гидроксильных радикалов, известные как современные процессы окисления, успешно применяются для удаления широкого спектра загрязняющих веществ в воде [1].

Процесс Фентона с использованием пероксида водорода и солей железа является одним из наиболее успешно применяемых и широко исследуемых процессов окисления, который проявляет эффективную способность к разрушению широкого спектра загрязняющих веществ. Поскольку обычный процесс Фентона является гомогенной каталитической системой, катализатор (Fe^{2+}), добавляемый в виде растворимой соли, удаляется из реактора с выходящим потоком очищаемой воды, вследствие невозможности его отделения. Эта проблема усугубляется еще и тем, что при дальнейшей нейтрализации очищенного раствора Fe^{3+} осаждается, и возникает необходимость отделения образующегося осадка, что в совокупности приводит к снижению эффективности процесса. В связи с этим нами проведены исследования по осуществлению процесса Фентона в присутствии соединений железа в виде осадка на которых происходит генерирование гидроксильного радикала из пероксида водорода (гетерогенный процесс Фентона). Для облегчения процесса разделения гетерогенного катализатора нами синтезированы магнитно-разделяемые железосодержащие катализаторы (Fe_3O_4 , феррит висмута).

Получены слоистые фазы Ауривиллиуса с чередующимися перовскитоподобными слоями методом атомно-слоевого осаждения (ALD) на поверхность нанотрубок TiO_2 (Nt). Показано, что использование вертикально ориентированного TiO_2 Nt в качестве подложки и технологии ALD позволяют получить слоистую двухслойной сэндвич-структуры $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ структуру за счет самоорганизации при отжиге. Исследованы физико-химические свойства с сканирующей (SEM) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM), рамановский и рентгеновской спектроскопии. Получены результаты фотоэлектрокаталитического окисления метилового оранжевого на синтезированных образцах.

Литература

1. Oturan M.A., Aaron J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2014, V.44. p. 2577-2641.



Исследование механизма каталитической реакции Бахвальда-Хартвига

моно- и бис-ННС комплексов палладия

Мадиева М.М.,^{1,2} Прима Д.О.²

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского,
Москва, Россия

E-mail: madi.malena@gmail.com

Палладиевые комплексы с N-гетероциклическим карбеном – эффективные прекатализаторы в реакции ариламирирования по Бахвальду-Хартвигу. Эту реакцию часто используют для сборки биологически активных веществ или их модификации [1].

В настоящей работе синтезировано девять Pd-ННС комплексов (рис. 1), по три комплекса каждого типа: PEPSI (1 а-с), μ -Hal (2 а-с), μ -OH (3 а-с).

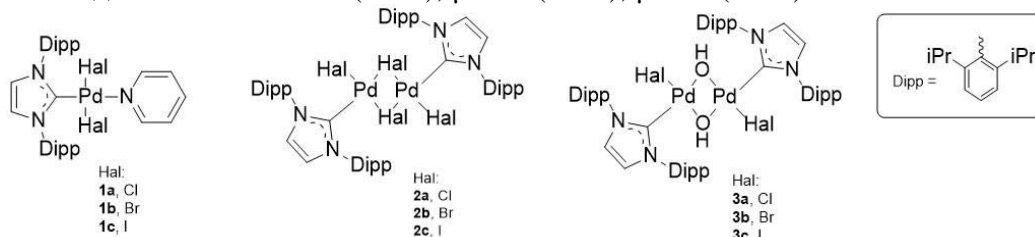


Рисунок 3. Pd-ННС комплексы

Мостиковые соединения охарактеризованы с помощью следующих физико-химических методов: спектроскопия ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C, PCA (рис. 2), ESI-MS и элементный анализ. Каталитическая активность полученных комплексов апробирована на модельной реакции ариламирирования по Бахвальду-Хартвигу. Показано, что бромидные Pd-ННС комплексы эффективнее по сравнению с хлоридными или йодидными аналогами. Это можно объяснить двумя факторами: энергетической характеристикой окислительного присоединения и стабильностью образующихся комплексов в растворе [2]. На основании полученных результатов, для изучения типа каталитической системы выбраны прекатализаторы (1b, 2b, 3b). Методом электронной микроскопии найдено, что в растворе образуются наночастицы, размеры которых изменяются в пределах от 1 до 4,8 нм по ходу реакции.

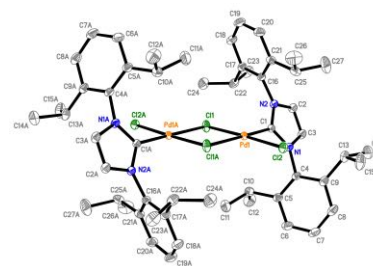


Рисунок 2. PCA комплекса 2a

По данным ESI-MS, анализ трех каталитических систем выявил наличие только мономерных форм палладия. Более того, во всех трёх случаях палладий-содержащие ионы совпадают. Таким образом, независимо от типа катализатора, в системе одновременно обнаружены комплексы и наночастицы палладия. Их состав и размеры меняются по ходу реакции, что указывает на динамическое поведение системы коктейльного типа [3].

Литература

- Muci, A.R. Buchwald, S.L. Practical Palladium Catalysts for C-N and C-O Bond Formation. // In: Miyaura N. (eds) Topics in Current Chemistry, vol 219. Springer, Berlin, Heidelberg. 2002. p. 131–209.
- Galushko, A.S., Prima, D.O., Burykina, J.V., Ananikov, V.P. Comparative Study of Aryl Halides in Pd-Mediated Reactions: Key Factors beyond the Oxidative Addition Step. // Inorg. Chem. Front. 2021, №8(3). p. 620-635.
- Galushko, A.S., Gordeev, E., Kashin, A.S., Zubavichus, Y.V., Ananikov, V.P. Visualization of Catalyst Dynamics and Development of a Practical Procedure to Study Complex “Cocktail”-Type Catalytic Systems // Faraday Discuss. 2021. ASAP.



Биметаллические системы на основе алюмосиликатных нанотрубок для процесса превращения синтез-газа

Мазурова К.М.

Аспирант, 1 год аспирантуры

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

E-mail: mazurovachris55@mail.ru

Превращение природного газа, угля и альтернативных источников энергии - биомассы по методу Фишера-Тропша используется для получения синтетических моторных топлив, восков, базовых масел, а также α -олефинов и оксигенатов. Процесс - гетерогенный, в качестве катализаторов применяются рутениевые, кобальтовые и железные системы. В промышленности, как правило, наиболее предпочтительны Со-катализаторы, на свойства которых существенно влияет природа носителя, содержание активного металлического компонента, а также условия активации образцов [1].

Для улучшения каталитических свойств в последние годы активно изучаются наноструктурированные системы, сообщается, что ограничение активной фазы изменяет диффузионное поведение и приводит к более эффективному прохождению процесса [2]. В данной работе в качестве носителей для Со-содержащих катализаторов Фишера-Тропша, промотированных рутением, были исследованы природные мезопористые нанотрубки галлуазита.

Галлуазит – слоистый алюмосиликат, представляющий собой мезопористые нанотрубки с наружным диаметром 50 – 60 нм, внутренним диаметром 15 – 30 нм и длиной 500 – 1000 нм. Внутренняя поверхность галлуазита образована глиноземом, а внешняя поверхность – кремнеземом. Различие в химическом составе алюмосиликатных нанотрубок дает возможность селективно модифицировать как внешнюю, так и внутреннюю поверхность минерала [3].

Впервые нами были синтезированы и исследованы биметаллические 15 % Со - 1 % Ru катализаторы Фишера-Тропша на основе галлуазита с использованием микроволнового излучения, восстановление промотирующего агента проведено в токе водорода и/или водным раствором NaBH₄. Полученные системы охарактеризованы современными физико-химическими методами. Оценка каталитической активности проведена на лабораторной установке синтеза Фишера-Тропша с интегральным реактором проточного типа при расходе сырья = 10 нл/ч·г_{кат}, соотношении CO/H₂ = 1/2, температуре = 210-260 °С, давлении = 1 МПа.

В результате установлено, что использование различных восстанавливающих агентов позволяет получить катализаторы с разной активностью и селективностью по продуктам в синтезе Фишера-Тропша. Показано, что наибольший выход по высшим углеводородам C₅₊ с показателем роста цепи $\alpha = 0.87$ достигается для каталитической системы на основе алюмосиликатных нанотрубок, в котором промотор был восстановлен с помощью борогидрида натрия.

Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации (номер МК-2358.2020.3).

Литература

1. Zahra, G., Zdeněk T., Vlastimil R. Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors // *Catalysis Reviews, Science and Engineering*.
2. Zhai, P., Sun, G., Zhu, Q., Ma, D. Fischer-Tropsch synthesis nanostructured catalysts: understanding structural characteristics and catalytic reaction // *Nano-technology Reviews*, 2013, V. 2, № 5, p. 547–576.
3. Joussein, E., Petit, S., Churchman, J. Halloysite clay minerals—a review // *Clay minerals*, 2005, V. 40, № 4, p. 383-426.



**Выявление зависимостей гидродеоксигенации дифенилового эфира, как компонента лигнина, на полученных *in situ* наноразмерных NiMoS катализаторах****Маян Л.Г.,¹ Кучинская Т.С.²**

Студент, 1 курс магистратуры

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, РоссияE-mail: m.lil.98@mail.ru

Постоянное увеличение потребления энергетических ресурсов, а также возрастание объемов потребления различных органических веществ в химическом секторе приводит к увеличению нагрузки на производство топлива и химических веществ из ископаемого сырья. Поэтому в последние годы все более активно обсуждается возможность использования экологичных возобновляемых источников энергии вместо традиционной нефти. На данный момент большинство исследований посвящено биотопливу второго поколения, полученного из отходов лесопереработки, сельского хозяйства и т.д. Перспективной для дальнейшей переработки альтернативой может послужить лигноцеллюлозная биомасса [1].

Одним из основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы является лигнин, массовое содержание которого может достигать 30% [2]. Димеры – производные лигнина – представляют собой сложную смесь оксигенатов, в основном содержащих различные кислородсодержащие функциональные группы, удаление которых является сложной задачей. Они являются причиной химической и термической нестабильности, высокой кислотности и склонности к полимеризации получаемого из лигнина сырья. Гидродеоксигенация считается наиболее осуществимой технологией для преобразования богатых кислородом низших производных лигнина димеров в чистые бескислородные углеводороды [1].

Широкое применение в процессах гидродеоксигенации как модельных соединений бионефти, так и реального сырья нашли традиционные катализаторы гидроочистки нефти – сульфидированные NiMo и CoMo, так как в ряду NiMo > CoMo > NiW > CoW наблюдается снижение активности катализатора в данных реакциях [3].

В качестве субстрата, моделирующего один из димеров лигнина, в данной работе был выбран 10%-ный раствор дифенилового эфира в додекане, а в роли катализатора использовали полученный *in situ* NiMoS катализатор. Он был получен при деструкции маслорастворимого прекурсора $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2$. Каталитические эксперименты проводились при 380-420 °С, 5,0 МПа, в течение 5 часов. Качественный и количественный анализ продуктов реакции был проведен методами хромато-масс спектрометрии и газовой хроматографии.

В данной работе было изучено влияние нескольких факторов на степень превращения дифенилового эфира, а именно: изменение соотношения катализатор:субстрат; изменение температуры реакции; изменение количества серы, вводимой в реакционную среду. По результатам проведённых экспериментов было выявлено, что максимальная конверсия дифенилового эфира достигает 93% при температуре 380 °С, мольном соотношении катализатор:субстрат 1:10,5, а также при содержании серы 2,5%.

Литература

1. Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G.W., Zhang, T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels // Chemical Reviews. 2015, №115(21). p. 11559-11624.
2. Wang, H., Pu, Y., Ragauskas, A., Yang, B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects // Bioresource Technology. 2019, №271. p. 449-461.
3. Яковлев В.А., Быкова М.В., Хромова С.А. Проблемы стабильности никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы // Катализ в промышленности. 2012, №4. С. 48-66.



**Синтез бутадиена из пропилена и формальдегида на $Cs_xH_{4-x}W_{12}O_{40}/SiO_2$** **Матвеева О.Д., Никифоров А.И.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: olesyamatveeva13@gmail.com*

Бутадиен является важнейшим мономером для получения шин, синтетических каучуков и полимеров. Его производство составляет 10 млн тонн в год и постоянно увеличивается. 95% бутадиена получают термическим крекингом углеводородов в качестве побочного продукта в производстве этилена, который является энергоёмким и дорогостоящим. Актуальным является поиск новых каталитических способов получения бутадиена из сырья, альтернативного нефтехимическому, и разработка катализаторов для этих процессов.

Целью данной работы являлось изучение каталитических свойств цезиевых солей кремневольфрамовой гетерополикислоты (ГПК), нанесенных на оксид кремния, в одностадийном газофазном синтезе бутадиена по реакции Принса из пропилена и формальдегида.

Цезиевые соли кремневольфрамовой кислоты получали из гидроксида цезия и раствора ГПК при перемешивании из расчета получения одно-, дву- и тризамещенной соли $H_4SiW_{12}O_{40}$ (Cs_x ГПК). Соли и кремневольфрамовую кислоту наносили на фракцию SiO_2 размером 0,5-1 мм из расчета 60 масс. % пропиткой по влагоемкости, сушили при 60 °С и прокачивали в течение 4 ч при 300 °С. Физико-химические свойства полученных образцов исследовали методами рентгенофлуоресцентного анализа, СЭМ, РФА, низкотемпературной адсорбции азота, спектроскопии комбинационного рассеяния, ТПД NH_3 . Реакцию конденсации пропилена с формальдегидом проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении, температуре реакции 275 °С, скорости подачи формалина 0,95 г/ч, пропилена 8 мл/мин, азота – 10 мл/мин, мольном отношении пропилен : формальдегид = 2, массе катализатора 0,5 г.

По результатам химанализа количество атомов цезия в Cs_x ГПК совпадает с расчетным. Увеличение количества атомов цезия в составе ГПК приводит к увеличению площади поверхности солей и нанесенных катализаторов более чем в 20 и 1,75 раза соответственно. Дифрактограммы образцов Cs_x ГПК/ SiO_2 ($x = 0 - 3$) содержат рефлексы, соответствующие фазам ГПК и Cs_x ГПК. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния прокачивание ГПК, Cs_x ГПК и нанесенных образцов при температуре 300 °С не приводит к их разрушению и образованию оксидов. С увеличением количества атомов цезия в ГПК уменьшается количество и сила кислотных центров. Нанесение Cs_x ГПК ($x = 0 - 3$) на SiO_2 приводит к уменьшению силы кислотных центров образцов, о чем свидетельствует сдвиг пика десорбции аммиака в область более низких температур.

Увеличение количества атомов цезия в Cs_x ГПК/ SiO_2 приводит к снижению конверсии формальдегида, что согласуется с данными ТПД NH_3 , поскольку замещение атомов водорода на цезий приводит к снижению количества кислотных центров, на которых осуществляется превращение формальдегида и пропилена. Образец Cs_3 ГПК/ SiO_2 не проявил активности в образовании бутадиена. Результаты каталитических экспериментов показали, что конверсия формальдегида выше на ГПК/ SiO_2 , однако на нем в больших количествах образуется бутаналь по маршруту, параллельному образованию бутадиена из первично образующегося бутенола. Селективность по бутадиену на стабильном участке работы катализаторов была максимальной на ГПК/ SiO_2 и Cs ГПК/ SiO_2 и составила 57 мольн. %, наиболее стабильно работал Cs ГПК/ SiO_2 .

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-03-00587-а).





Исследование физико-химических и каталитических свойств ZrO_2 -носителя для CrO_x -катализатора дегидрирования изопентана

Мисбахова Ф.Ф., Горельшева В.Е.

Студент, 4 курс бакалавриата

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Казань, Россия

E-mail: misbahova.farida@mail.ru

Каталитическое дегидрирование – это целевой метод получения непредельных углеводородов из парафинов и олефинов. Оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия, является традиционным катализатором, используемым для дегидрирования легких алканов. Несмотря на высокую активность и низкую цену катализаторов на основе CrO_x , они не лишены недостатков. Это обуславливает актуальность разработки альтернативных катализаторов, в частности на основе других типов носителя [1].

Перспективным способом совершенствования CrO_x -катализатора является использование оксида циркония в качестве носителя, поскольку это приводит к снижению общей поверхностной кислотности катализатора, повышению устойчивости к спеканию и обеспечивает его более высокую активность в реакции дегидрирования по сравнению с CrO_x , нанесенным на Al_2O_3 [2]. Кроме того, в силу наличия на поверхности частично восстановленного ZrO_2 анионных кислородных вакансий, выступающих вместе с катионами циркония в роли каталитических центров дегидрирования, сам носитель обладает заметной активностью в отношении данной реакции [3].

В работе были исследованы физико-химические и каталитические свойства оксида циркония, полученного методом осаждения из водного раствора оксинитрата циркония (IV) с последующим высушиванием и термообработкой при различных температурах. Путем термообработки при температурах 300 °С, 550 °С и 800 °С были приготовлены образцы, существенно различающиеся по структуре и текстуре, что позволило оценить влияние размера кристаллитов, фазового состава и площади поверхности носителя на его каталитическую активность. Для оценки влияния поверхностных дефектов в виде кислородных вакансий на активность ZrO_2 образцы дополнительно термообрабатывались при соответствующих температурах в потоке газов H_2 или O_2 .

Структурные и текстурные свойства ZrO_2 характеризовались методом рентгеновской порошковой дифрактометрии и низкотемпературной адсорбции азота. Каталитические свойства ZrO_2 оценивались в реакции дегидрирования изопентана с использованием микрокаталитической установки неподвижного слоя катализатора.

Было установлено, что предварительная активация катализаторов до температуры реакции дегидрирования является наиболее оптимальной, а термообработка оксида циркония в среде водорода положительно сказывается на его каталитической активности – восстановленные образцы характеризуются более высокой селективностью при той же степени конверсии изопентана.

Авторы выражают благодарность проф., д.х.н. Харлампики Х.Э., доц. к.г.-м.н. Шинкареву А.А. (научное руководство и консультирование) и асс. Бочкову М.А. (организация экспериментальных исследований).

Литература

1. Sattler J.J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E. and Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // Chemical reviews. 2014, № 114(20). p. 10613-10653.
2. Cimino A., Cordischi, D., De Rossi, S., Ferraris, G., Gazzoli, D., Indovina, V., ... & Valigi, M. Studies on chromia/zirconia catalysts I. Preparation and characterization of the system // Journal of Catalysis. 1991, №127(2). p. 744-760.
3. Zhang, Y., Zhao, Y., Otroshchenko, T., Lund, H., Pohl, M.M., Rodemerck, U., ... & Kondratenko, E.V. Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO_2 for efficient C–H bond activation // Nature communications. 2018, №9(1). p. 1-10.



**Изучение стабильности PtCu/C катализаторов с различной структурой носителя.****Могучих Е.А., Пальчиков А.С.**

Аспирант, 3 года обучения

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: liza.moguchix@mail.ru

Повышение стабильности платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов является одной из важнейших задач современных исследований. Наночастицы (НЧ) Pt наносятся на углеродные материалы с большой площадью поверхности имеют высокие электрохимические и мощностные характеристики. Однако эти НЧ могут агломерироваться или отделяться от углеродных носителей при длительной работе [1]. Гетероатомное легирование углеродных материалов и легирование платины менее благородными металлами благоприятно влияет не только на начальные электрохимические характеристики, но и на коррозионно-морфологическую стабильность. В данном исследовании мы изучили влияние совместили оба метода модификации электрокатализаторов

В данной работе были исследованы PtCu/C-N (S1), PtCu/C (S2), полученные на углеродных носителях Ketjenblack и Ketjenblack-N. Все катализаторы имеют массовую долю платины около 20% (табл. 1). Все катализаторы были получены жидкофазным методом синтеза, в качестве восстановителя использовали боргидрид. Материалы показывают высокие значения начальной электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП⁰) (табл. 1). Стабильность материалов изучали методом многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В на протяжении 30000 циклов в инертной атмосфере [1].

Таблица 1. Структурные и электрохимические характеристики исследуемых катализаторов.

Исследуемые материалы	S _{пов.} (C), м ² /г	С(Рt), %	D _{ср} , нм	ЭХАП ⁰ , м ² /г(Pt)	ЭХАП ³⁰⁰⁰⁰ , м ² /г(Pt)	Деградация, %
Hispec 3000	220	20	2.4	80	61	24
S1	225	19	3.0	50	40	20
S2	1400	19	3.0	40	20	50

Материал S2 показывает наибольшую деградацию по завершению стресс-тестирования (табл. 1). Углеродный носитель, который использовался при приготовлении данного катализатора, имеет высокую пористость. При проведении теста на коррозионную устойчивость при потенциалах до 1.0 В в большей степени протекают процессы, связанные с агломерацией НЧ или их отрывом от поверхности носителя. При высокой пористости носителя, в результате движения НЧ по поверхности, возможно их попадание в поры. Это ведет к тому, что доступ электролита к поверхности металла ограничен и протекание электрохимических процессов на таких НЧ невозможен. Наличие азота в структуре углерода повышает адгезию платиносодержащих наночастиц, что уменьшает их склонность к агрегации. Внедрение азота уменьшило площадь носителя (табл. 1), что так же повышает долю эффективных НЧ. В ближайшее время планируем провести ускоренные тесты на стабильность в режиме “support” для более подробного исследования функциональных характеристик материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-79-10211.

Литература

1. Jung W.S., Lee W.H., Oh H.S., Popov B.N., Highly Stable Ordered Intermetallic PtCo Alloy Catalyst Supported on Graphitized Carbon Containing Co@CN for Oxygen Reduction Reaction// J. Mater. Chem. A, 2020.





Влияние условий электрохимической активации на характеристики PtCu/C катализаторов

Павлец А.С.

Аспирант, 1 год обучения

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: angelina.pavlez@mail.ru

Композитный электрокатализатор на основе наночастиц (НЧ) платины и углеродной сажи являются неотъемлемой частью водородо-воздушного топливного элемента (ТЭ) с протонообменной мембраной. Для повышения функциональных характеристик таких материалов применяется легирование менее благородными металлами – Cu, Ni, Co. [1].

Известно, что допирующий компонент катализатора подвержен селективному растворению, в результате чего могут изменяться функциональные характеристики материала [2]. В связи с этим актуальной задачей является изучение влияния процесса растворения неблагородного металла в ходе работы катализатора на его структурные и электрохимические характеристики.

Целью данной работы было изучить взаимосвязь между режимом работы катализатора и его активностью в реакции восстановления кислорода (РВК).

В ходе работы был получен ряд PtCu/C материалов со структурой твердый раствор и оболочка-ядро, а также их кислотно-обработанные аналоги. Структурные характеристики и состав катализаторов изучали рентгенофазовым и рентгенофлуорисцентным методами, а также просвечивающей электронной микроскопией.

Электрохимические измерения включали циклическую и линейную вольтамперометрию. Для каждого катализатора была проведена стадия электрохимической активации – стадия, в ходе которой растворяется основная часть легирующего компонента. Первоначально все образцы проциклировали в диапазонах потенциалов 0.04 – 1.0 В и 0.04 – 1.2 В. Было установлено, что независимо от способа получения материала и его структуры, активность в РВК всегда оказывается выше в случае первого протокола циклирования. Составы материалов, изученные после электрохимических экспериментов, оказались близки для всех образцов и находились в диапазоне от PtCu_{0.2} до PtCu_{0.3}.

Так же была изучена зависимость активности катализатора при наложении верхнего предельного потенциала от 0.9 до 1.2 В с шагом в 0.05 В. В результате эксперимента для каждого материала была получена экспоненциально убывающая зависимость активности от потенциала. Полученный результат означает, что наложение различных верхних предельных потенциалов приводит к образованию различных структуры НЧ с составом близким к интерметаллиду (Pt₃Cu) в ходе циклирования. Перестройка поверхности НЧ обеспечивается растворением меди и платины, а также их повторным переосаждением от цикла к циклу. Необходимым является определение полученной в ходе циклирования структуры, которая дает наиболее положительный результат для активности и стабильности платино-медных катализаторов.

Таким образом исследование открывает дальнейшие пути по получению биметаллических электрокатализаторов реакции восстановления кислорода с заданной структурой.

Литература

1. Ярославцев А. Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. № 81. с. 191–220.
2. Gatalo, M., Jovanovič, P., Petek, U., Šala, M., Šelih, V. S., Ruiz-Zepeda, F., Gaberscek, M. Comparison of Pt-Cu/C with Benchmark Pt-Co/C: Metal Dissolution and Their Surface Interactions // ACS Applied Energy Materials. 2019, № 2(5). p. 3131–3141.





Влияние УФ-излучения на структуру и функциональные характеристики Pt/C электрокатализаторов, синтезированных в жидкой фазе

Паперж К.О.

Студент, 2 курс магистратуры

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kpaperzh@yandex.ru

Наноструктурные катализаторы являются одними из важнейших компонентов топливных элементов с протонообменной мембранной. Они обеспечивают реализацию токообразующих реакций электроокисления водорода и электровосстановления кислорода (РВК) [1]. Такие катализаторы представляют собой наночастицы (НЧ) платины или ее сплавов, нанесенные и распределенные по поверхности высокодисперсного, как правило, углеродного носителя. Функциональные характеристики катализаторов: площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП), активность в электрохимических реакциях и устойчивость к деградации, непосредственно зависят от формы, размера и особенностей распределения металлических наночастиц по поверхности носителя [1, 2]. Поэтому разработка новых методов получения платиноуглеродных катализаторов с возможностью управления их структурой является актуальной задачей. В ходе жидкофазного синтеза процессы нуклеации и роста НЧ платины чувствительны к температуре, рН, атмосфере среды и продолжительности действия этих факторов [2, 3]. Ультрафиолетовое излучение несет в себе энергетическую составляющую, способную активировать реакционные центры, на которых происходит образование кластеров платины, а последующий их рост обусловлен химическим восстановлением прекурсора. Комбинация энергетического воздействия на реакционную среду и химической реакции может увеличить вклад мгновенного механизма зародышеобразования новой фазы и обеспечить сочетание размерной однородности платиносодержащих наночастиц и их малого размера.

Жидкофазным методом синтеза с использованием в качестве восстановителей муравьиной кислоты и формальдегида [2] без и под УФ облучением были получены материалы с массовой долей платины около 20%. Коммерческий Pt/C катализатор HiSPEC 3000 использовали в качестве образца сравнения. Полученные Pt/C образцы характеризуются средним размером кристаллитов от 1.3 до 3.4 нм. Наблюдается уменьшение среднего размера кристаллитов платины в материалах, полученных при облучении УФ, и, как следствие, увеличение ЭХАП и активности в РВК. Полученные сведения указывают на значительную роль УФ облучения в процессе нуклеации/роста наночастиц платины. Массовая активность лучшего из синтезированных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода достигла 310 А/г(Pt), что превышает активность коммерческого аналога HiSPEC 3000 (257 А/г(Pt)).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Литература

1. Katsounaros I., Cherevko S., Zeradjanin A.R., Mayrhofer K.J.J.: Oxygen Electrochemistry as a Cornerstone for Sustainable Energy Conversion // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014. №53. p. 102.
2. Alekseenko A.A., Ashihina E.A., Shpanko S.P., Safronenko O.I., Guterman V.E.: Application of CO Atmosphere in the Liquid Phase Synthesis as a Universal Way to Control the Microstructure and Electrochemical Performance of Pt/C Electrocatalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. №226. p. 608–615.
3. Quinson J., Kacenauskaite L., Schroder J., Simonsen S. B., Theil Kuhn L., Vosch T., Arenz M.: UV-induced syntheses of surfactant-free precious metal nanoparticles in alkaline methanol and ethanol // *Nanoscale Advances*. 2020. №2. p. 2288–2292.





Каталитическая реакция орто-пара конверсии протия на наночастицах металлов 1-Б группы

Пшеницын М.Б., Леонова М.В., Кудинова Е.С., Боева О.А.

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

Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии

Москва, Россия

E-mail: olga_boeva@mail.ru

Металлы в виде наноструктур проявляют нехарактерные для своих аналогов в макром мире физико-химические свойства [1]. Это явление используется во многих отраслях науки и техники, в том числе и в катализе. В данной работе для оценки и сравнения каталитических свойств исследуемых объектов использована реакция низкотемпературной орто-пара конверсии протия [2,3].

Объектами исследования являются наночастицы золота, меди и серебра, нанесённые на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наночастицы металлов получены методом пропитки носителя растворами солей соответствующих металлов с последующим термическим разложением в токе водорода. Каталитическая активность образцов при температуре кипения жидкого азота (77 К).

В отличие от ранее изученных массивных плёнок металлов, наночастицы адсорбируют водород при 77 К и обладают высокой удельной каталитической активностью в реакции орто-пара конверсии протия. Механизм конверсии – физический или магнитный, что свидетельствует о появлении ещё одного нового свойства наночастиц, а именно, магнитного момента. Основные результаты и сравнение удельных каталитических активностей наночастиц исследуемых металлов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сводная таблица результатов исследования каталитических свойств меди, серебра и золота в реакции орто-пара конверсии протия.

Наночастицы металла	Размер НЧ, нм	$K_{\text{уд}}^{77}$, молекул·с ⁻¹ ·см ⁻²
Cu	6-11	$(1,484 \pm 0,028) \cdot 10^{14}$
Ag	7-10	$(1,84 \pm 0,24) \cdot 10^{14}$
Au	5-10	$(3,00 \pm 0,19) \cdot 10^{14}$

Из представленных результатов исследований можно сделать следующие выводы:

1. В отличие от массивных металлов наночастицы меди, серебра и золота проявляют каталитическую активность в области низких температур;
2. Активность наночастиц металлов 1Б группы в реакции орто-пара конверсии сопоставима с лучшими каталитическими системами;
3. Каталитическая активность зависит от природы металла, по каталитической активности наночастицы располагаются в следующем порядке $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$.

Литература

1. Сергеев Г. Б. Нанохимия // Москва. 2007. 333 с.
2. Boeva O.A., Odintsov A.A., Zhavoronkova K.N. Activation of gold due to the size effect for the isotopic reactions in molecular hydrogen // Journal of Physics: Conf. Series. - 2018. -V. 1099. - № 012027. - P. 1 – 8.
3. Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. Low-temperature ortho-para hydrogen conversion catalyzed by gold nanoparticles: Particle size does not affect the rate // International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. - Vol. 42. - pp. 22897 – 22902.



Наноструктурированные палладиевые катализаторы селективного гидрирования ацетилена

Решетина М.В., Мельников Д.П., Засыпалов Г.О.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: reshetina1999@gmail.com

Низшие олефины являются важнейшими мономерами для нефтехимического синтеза, которые используются в качестве сырья для производства целого ряда полимеров [1]. Основным способом получения низших олефинов является пиролиз углеводородного сырья. Извлекаемые из продуктов пиролиза олефиновые фракции содержат примеси ацетиленовых и диеновых углеводородов, которые являются ядами для катализаторов полимеризации. В частности, этан-этиленовая фракция может содержать до 2% ацетилена, при этом на стадии полимеризации этилен должен содержать не более 1 ppm ацетилена. В промышленности ацетиленовые и диеновые примеси удаляют путем их селективного гидрирования. Основной проблемой при этом является достижение высокой селективности по соответствующим олефинам.

Для решения этой проблемы были разработаны катализаторы на основе Pd, нанесенного на алюмосиликатные нанотрубки галлуазита. Галлуазит (ГНТ) представляет собой многослойные нанотрубки, с внешним диаметром 30-50 нм, внутренним – 10-20 нм, и длиной 0,5-2 мкм. Нанотрубки галлуазита имеют структуру скрученных пластин каолина, причем внутренняя поверхность состоит из оксида алюминия и заряжена положительно, а внешняя поверхность – из диоксида кремния и заряжена отрицательно, что позволяет проводить направленную модификацию внутреннего пространства или внешней поверхности.

В данной работе синтезирован ряд катализаторов Pd/ГНТ, при этом в качестве прекурсоров были использованы хлорид палладия, который растворяли в соляной кислоте, аммиачной воде или водном растворе хлорида натрия, а также ацетат палладия, который растворяли в ацетоне. С помощью просвечивающей электронной микроскопии была исследована локализация палладия на внутренней и наружной поверхности нанотрубок, а также определен средний размер наночастиц металла, в зависимости от условий синтеза. Текстуры характеристики полученных катализаторов были исследованы с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота.

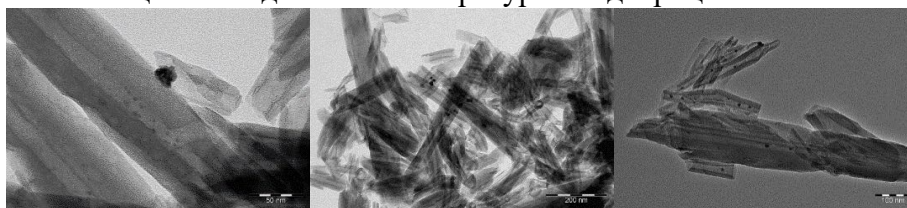


Рисунок 1. Изображения ПЭМ катализаторов Pd/ГНТ и распределение наночастиц Pd на их поверхности по размерам

Катализаторы были исследованы в реакции селективного гидрирования ацетилена. Установлено влияние локализации наночастиц палладия на активность катализаторов и селективность по этилену. Были определены наиболее перспективные образцы для дальнейшего промотирования с целью повышения селективности при сохранении конверсии ацетилена.

Работа выполнена в рамках государственного задания РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, номер проекта FSZE-2020-0007 (0768-2020-0007).

Литература

1. Melnikov, D., Stytsenko, V., Saveleva, E., Kotelev, M., Lyubimenko, V., Ivanov, E., Glotov, A., Vinokurov, V. Selective Hydrogenation of Acetylene over Pd-Mn/Al₂O₃ // Catalysts – 10(6) – 624.

**Каталитический синтез кумола на цеолите ВЕА без связующего****Рогожкин Г. В.,^{1,2} Андриако Е. П.,¹ Бок Т. О.¹***Студент, 4 курс бакалавриата*¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*²*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия**E-mail: rogozhkin1999@gmail.com*

Классические способы синтеза цеолитов ВЕА позволяют получать их в виде кристаллов размером 0,1–20 мкм. Для последующего использования в качестве катализаторов обязательной является грануляция кристаллов со связующими веществами, однако использование связующего часто приводит к частичной блокировке микропор цеолита и изменению кислотных свойств образца, что снижает эффективность катализатора. Поэтому получение цеолитов без связующего в виде формованных гранул с исходной механической прочностью является весьма актуальной задачей.

Ранее в нашей лаборатории была разработана методика синтеза цеолитов ВЕА путем кристаллизации прекурсора в отсутствие свободной воды, позволяющая получать кристаллический продукт в виде сфер без связующего размером 2–4 мм. Прекурсором в данной методике являлись твердые частицы силикагеля, пропитанные водным раствором реакционной смеси и высушенные до остаточной влажности 25%.

Объектами данного исследования являлись цеолит ВЕА в виде прочных сфер без связующего (ВЕА-БС), представляющий собой поликристаллические сростки нанокристаллов размером 200–400 нм с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$, и гранулированный со связующим катализатор на основе промышленного цеолита ВЕА (ВЕА- Al_2O_3), обладающего схожим химическим составом $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ и близким размером кристаллов 100–200 нм. В качестве связующего для гранулирования использовали гидроокись алюминия, содержание связующего составляло 30 % мас. Целью данной работы являлось сравнение физико – химических и каталитических свойств цеолита ВЕА без связующего с традиционным гранулированным катализатором.

С помощью методов низкотемпературной адсорбции – десорбции азота и ртутной порометрии продемонстрировано, что катализаторы обладают разной текстурой. Показано, что образец ВЕА- Al_2O_3 обладает большим объемом мезопор ($0.33 \text{ см}^3/\text{г}$), в то время как наибольший объем макропор характерен для образца ВЕА-БС ($0.37 \text{ см}^3/\text{г}$). Показано, что гранулирование цеолита ВЕА со связующим приводит к частичной блокировке микропористой структуры, что сопровождается снижением объема микропор в катализаторе. Кроме того, по данным ТПД NH_3 установлено, что концентрация кислотных центров для гранулированного катализатора ВЕА- Al_2O_3 (820 мкмоль/г) ниже концентрации кислотных центров образца ВЕА-БС (1200 мкмоль/г). Показано, что механическая прочность катализатора ВЕА-БС ниже, чем прочность образца ВЕА- Al_2O_3 , и составляет 2.3 кг/гранулу , однако данный показатель является достаточным для промышленной эксплуатации.

Каталитические свойства образцов были изучены в реакции алкилирования бензола пропиленом в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при давлении 3 МПа, температуре $170 \text{ }^\circ\text{C}$, массовой скорости подачи сырья $500 \text{ г/(г}\cdot\text{ч)}$ и мольном отношении $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_6 = 5/1$. Показано, что каталитическая активность образца ВЕА-БС в данной реакции выше активности образца ВЕА- Al_2O_3 : конверсия пропилена для образца ВЕА-БС составила 82%, а для образца ВЕА- Al_2O_3 – 75%. Сравнение селективностей образования продуктов реакции при 100 % конверсии C_3H_6 показало, что селективность образования кумола на 1,5 % выше для образца ВЕА-БС. Кроме того, для образца ВЕА-БС наблюдалось пониженное образование олигомеров пропилена и полиалкилпроизводных, что предположительно может быть связано с наличием большого объема макропор, обеспечивающих быструю диффузию продуктов реакции с кислотных центров цеолита.





Квантово-химические и экспериментальные аспекты в изучении процессов окисления полиароматических углеводородов молекулярным кислородом на примере пирена

Родионов Н.О., Варфоломеев М.А.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: nikolua-r@mail.ru

На сегодняшний день запасы легкой нефти составляют примерно треть от всего количества, и большинство предприятий нуждается в данном ресурсе. Поэтому резкого отказа в потреблении нефти ожидать не стоит. И перед кампаниями стоит вопрос о повышении нефтеотдачи месторождений тяжелой нефти. Перспективной технологией для этого является внутрипластовое горение.

Чтобы его улучшить, необходимо рассмотреть процессы на молекулярном уровне. И так, как нефть есть многокомпонентная система, то следует начать с изучения составных частей наиболее проблемных фракций, таких как смолы и асфальтены. Речь идет о полиароматических углеводородах (ПАУ), в частности, пирене. К тому же подобные молекулы обладают конформационной жесткостью, что облегчает их моделирование. Целью работы было изучить с помощью квантово-химического и экспериментального подходов процессы окисления пирена кислородом [1] в присутствии стеарата меди(II), как катализатора [2].

В рамках расчетов были проведены оптимизации исходных компонентов, анализ первичных взаимодействий, сорбции и организации тройных систем, а затем выполнено моделирование путей реакции, в основе которого лежала теория переходного состояния. Все вычисления были проведены с использованием функционала B3LYP и базисе 6-311G(d,p) [3].

Эксперименты проводились в автоклаве высокого давления при давлении 50 бар и линейном нагреве до 3000С с последующим анализом продуктов окисления с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноструктурного анализа (XRD), ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и др.

В рамках исследования было выяснено, что уже при температуре выше 1800 °С пирен образует устойчивые радикалы, которые вступают в дальнейшие реакции, что стеарат меди(II) в условиях эксперимента претерпевает разложение до наночастиц, основу которых составляет оксид меди (II) CuO. Рассчитаны энергии активации каждой стадии окисления пирена, изучена его сорбция на продуктах разложения катализатора, как первой стадии катализа. Структуры продуктов соотнесены с экспериментальными данными.

Литература

1. Raj, A., Yang, S. Y., Cha, D., Tayouo, R., & Chung, S. H.: Structural effects on the oxidation of soot particles by O₂: Experimental and theoretical study. // *Combustion and Flame* -2013, 160(9), 1812–1826.
2. Yuan, C., Varfolomeev, M. A., Emelianov, D. A., Suwaid, M. A., Khachatryan, A. A., Starshinova, V. L., Al-Muntaser, A. A.: Copper stearate as a catalyst for improving the oxidation performance of heavy oil in in-situ combustion process. // *Applied Catalysis – 2018 – A: General*, 564, 79–89.
3. Chai, J.-D., & Head-Gordon, M.: Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. // *Physical Chemistry Chemical Physics* - 2008, 10(44), 6615.





Каталитические гидродеоксигенирование биомассы в сверхкритических жидкостях

Рудь Д.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия

E-mail: lydawumen@mail.ru

На сегодняшний день наиболее оптимальным способом получения биотоплива второго поколения из растительного и животного жира считается каталитическое гидродеоксигенирование. В качестве растворителя обычно используются высококипящие углеводороды. Однако высокая вязкость растворителя и низкая растворимость водорода приводит к необходимости проведения процесса в жестких условиях (температура 300-400 °С, давление 1,0-2,0 МПа). Все большее внимание в области деоксигенирования сосредоточено на использовании безводородных подходов. Для этих методов могут использоваться сверхкритические жидкости, которые снижают ограничения массопереноса, а также увеличивают растворимость водорода и повышают его доступность для активных центров катализатора. Более того, сверхкритические флюиды могут служить донорами атома водорода.

В данной работе были проведены исследования конверсии соединений биомассы в безводородной атмосфере. Модельным соединением являлась стеариновая кислота. В качестве сверхкритического растворителя использовались гексан и смесь гексан-пропанол-2. Процесс проводился в присутствии полимерного катализатора, синтезированного гидротермальным осаждением переходных металлов (система Ni/Fe) на матрицу сверхсшитого полистирола (HPS, MN270). Процесс протекал в ректоре Parr 5000 Multiple Reactor Series, с общим объемом ячейки 50 мл, изготовленной из нержавеющей стали 316. Перемешивание производится единой системой магнитного перемешивания. Скорость перемешивания в данном процессе составила 1200 об/мин. Реакция протекала при следующих условиях: температура 270 °С, парциальное давление азота 3 МПа, концентрация стеариновой кислоты 0,1 моль/л, масса катализатора 0,06 г. Анализ жидкой фазы проводили с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S.

Результаты экспериментов показали, что присутствие 25 об. % пропанола-2 в растворителе приводит к появлению побочных кислородсодержащих продуктов, в основном изопропилмеристатов и других сложных изопропиловых эфиров, что свидетельствует о процессе этерификации спирта с кислотой. Данная тенденция имеет более значительное проявление при увеличении содержания спирта в реакционной смеси. Селективность процесса снижается до 7%. Однако при содержании пропанола-2 менее 25 об. %, наблюдается спад конверсии модельных соединений из-за низкого содержания Н-донора, данную проблему возможно решить изменением параметров проведения процесса и подбором наиболее селективного катализатора.

Анализ продуктов реакции при использовании системы Ni/Fe нанесенной на сверхсшитый полистирол в качестве катализатора, с применением н-гексана в качестве растворителя показал предпочтительное образование углеводородов. C₁₀-C₁₂ разной степени насыщенности. Установлено, что система Ni/Fe – СПС позволяет получать насыщенные и ненасыщенные углеводороды (главным образом тетрадекан, додекан и гексадецен) при деоксигенировании стеариновой кислоты. Также присутствует пальмитиновая кислота (до 10% масс.) – продукт крекинга стеариновой кислоты. Селективность данного катализатора при использовании н-гексана в качестве растворителя составляет 60%. На 120 минуте эксперимента конверсия достигает отметки в 98%.



Кристаллические ионные решётки, стабилизированные водородными связями, как самособирающиеся гетерогенные кислоты Бренстеда. Ингибирующая функция кристаллизационной воды

Рязанов В.И.,¹ Гак А.С.^{2,3}

Студент, 1 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: alexandrg03@gmail.com

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе САНОФ-1 и САНОФ-2 (схема 1) и исследования поведения полученных решёток в модельной реакции раскрытия оксида под действием метанола в зависимости от наличия внутрикристаллизационной воды.

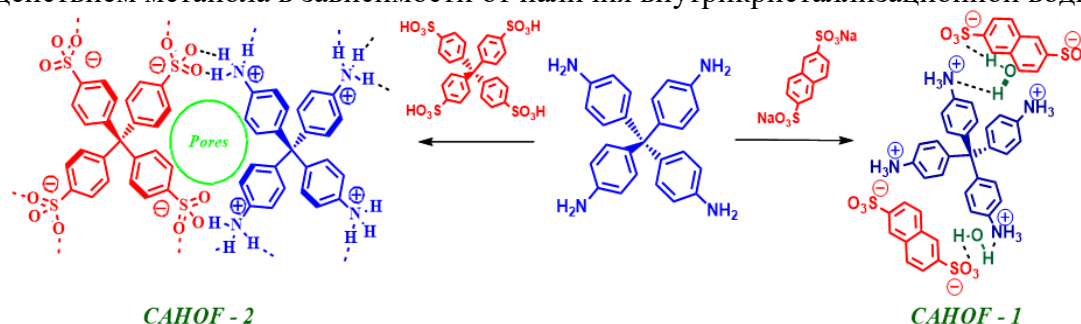


Схема 1. Получения САНОФ-1 и САНОФ-2

Было обнаружено что в реакции раскрытия окиси стирола метанолом (схема 2) каталитическая активность САНОФ-1 и САНОФ-2 принципиально зависит от наличия кристаллизационной воды. На рис. 1 представлены различие в каталитической активности обводнённых и дегидратированных образцов САНОФ-1 и САНОФ-2. В качестве эталона сравнения представлена кинетическая кривая реакции под действием гомогенного катализатора соли анилина и *p*-толуолсульфокислотой (АТСА). Оба обводнённых образца показывают низкую каталитическую активность и наличие большого индукционного периода, связанного с диффузионным затруднением. Удаление кристаллизационной воды в обоих случаях приводит к разному увеличению каталитической активности решёток. В случае САНОФ-2 каталитическая активность практически идентична активности гомогенному аналогу (АТСА).

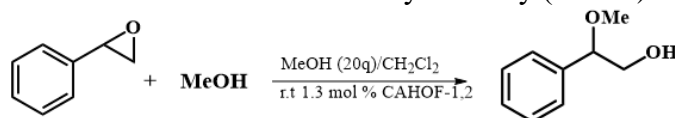


Схема 2. Реакция раскрытия окиси стирола

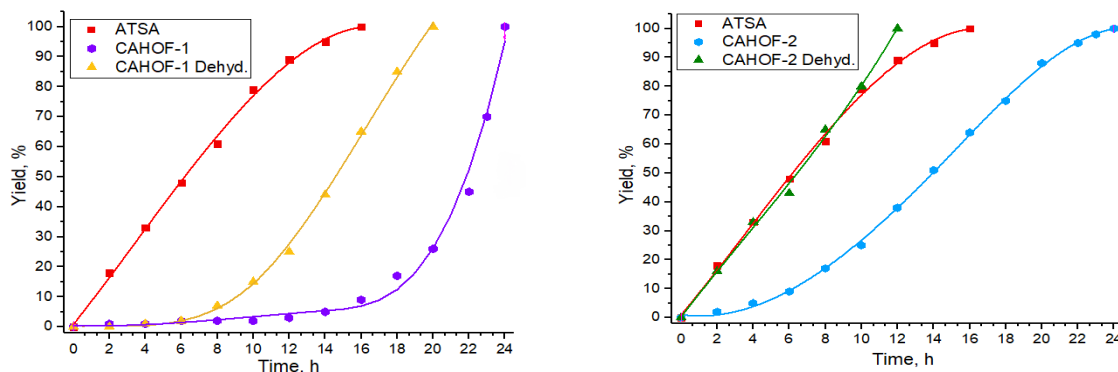


Рисунок 1. Кинетические кривые для САНОФ-1 и САНОФ-2

**Разработка композитного носителя для катализаторов процессов гидрооблагораживания нефтяных фракций****Савинов А.А., Виноградов Н.А., Керенцева А.В., Пимерзин Ал.А.***Студент, 1 курс магистратуры**Самарский государственный технический университет, Самара, Россия**E-mail: Savinoov13@gmail.com*

В настоящее время гидроизомеризация нормальных алканов широко применяется в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности так как позволяет улучшать октановое число бензинов и низкотемпературные свойства дизельных топлив и базовых масел.

В данном процессе применяются бифункциональные катализаторы, имеющие как центры гидрирования/дегидрирования, так и кислотные центры.

Центры гидрирования/дегидрирования традиционных катализаторов часто представлены благородными металлами (платина, палладий). Их основным недостатком является высокая чувствительность к каталитическим ядам. Поэтому, лишённые этого недостатка, сульфиды переходных металлов становятся всё более востребованными.

Наличие кислотных центров обеспечивается за счёт модифицирования носителя цеолитами и алюмосиликатами. При этом важно, чтобы носитель обеспечивал не только необходимую кислотность для проведения реакции гидроизомеризации, но и доступ молекул перерабатываемого сырья к активным центрам.

В работе представлены результаты исследования нанесённых CoMo катализаторов на модифицированных алюмооксидных носителях. Носители получали совместной экструзией гидроксида алюминия и модификаторов: MCM-41 и Галлуазит (Hal), SBA, SAPO-11. Катализаторы готовили пропиткой по влагоемкости водными растворами прекурсоров: фосформолибденовая гетерополикислота, карбонат кобальта и лимонная кислота в качестве органического комплексона. Мольное отношение Co/Mo = 1/2.

Реакцию изомеризации n-гексадекана исследовали на лабораторной проточной установке в следующих условиях: температурный интервал 320–360 °С; давление 1,5 МПа, расход водорода 1 л/ч, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 1–3 ч⁻¹. Продукты реакции определяли хроматографически. Результаты определения констант скоростей реакций изомеризации и крекинга представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты каталитических испытаний

Катализатор	Константы скоростей реакции, $\times 10^5$ моль г ⁻¹ ч ⁻¹					
	320 °С		340 °С		360 °С	
	k _{iso}	k _{cr}	k _{iso}	k _{cr}	k _{iso}	k _{cr}
CoMo/Hal-Al ₂ O ₃	2,3	0,6	4,2	3,7	7,6	5,9
CoMo/MCM-41/Hal-Al ₂ O ₃	2,2	1,6	4,2	3,6	5,5	7,3
CoMo/MCM-41-Al ₂ O ₃	3,3	2,8	2,4	5,9	6,7	14,7
CoMo/SBA-Al ₂ O ₃	2,4	4,3	2,7	11,5	1,9	21,7
CoMo/SAPO-11-Al ₂ O ₃	7,2	0,8	13,6	3,5	23,5	11,1
CoMo/Al ₂ O ₃	0,6	-	1,2	-	1,7	0,7

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что добавление алюмосиликатных модификаторов в состав носителя приводит к изменению каталитических свойств как в реакции гидроизомеризации, так и в реакции крекинга. Причиной увеличения констант скоростей реакций вероятнее всего является образование новых связей Al-O-Si и изменение кислотных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00293).



Электрохимическое получение медного катализатора в ионных жидкостях**Самойленко Д.Е., Метляева С.А., Родыгин К.С.**

Лаборант-исследователь

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург Россия

E-mail: d.samoylenko@spbu.ru

Медные катализаторы широко применяются в органическом синтезе [1]. Они используются в виде солей, комплексов, металлических частиц, оксидов металла и наночастиц, а их получение практически не вызывает затруднений. Однако, если в случае солей, оксидов и металлических частиц их хранение не вызывает проблем, то в случае комплексных соединений и наноразмерных частиц могут возникнуть трудности, связанные с процессами окисления катализатора и свойственной агрегации наночастиц в кластеры, что снижает каталитическую активность полученного материала. Одно из решений проблемы хранения специфических катализаторов заключается в использовании ионных жидкостей в качестве стабилизирующего агента [2]. Помимо этого, ионные жидкости представляют большой интерес благодаря другим полезным свойствам. Электропроводность, электрохимическая стойкость и ионная проводимость ионных жидкостей открывает широкий круг возможностей для различных электрохимических процессов [3].

В настоящей работе был получен медный катализатор в среде ионных жидкостей непосредственно из медного электрода. Также были успешно протестированы его каталитические свойства в реакции циклоприсоединения алкинов к азидам (рис. 1А).

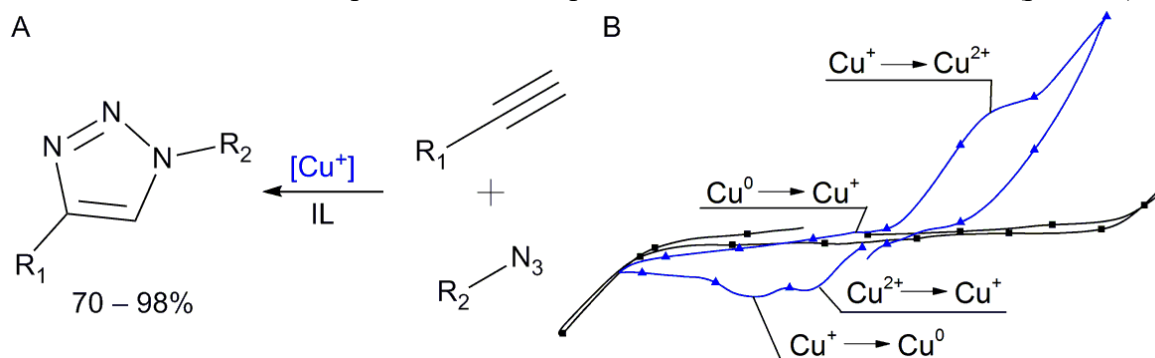


Рисунок 1. А) Использование полученного катализатора в «клик»-реакции В) Исследование электрохимического получения медного катализатора в 1-этил-3-метилимидазолий ацетате.

С помощью циклической вольтамперометрии (рис. 1В) мы определили электрохимическое окно устойчивости исследуемых ионных жидкостей, и какие процессы протекают в ходе синтеза катализатора. А после получения самого катализатора проверили его каталитические свойства в «клик»-реакции, в результате чего были получены целевые продукты с выходом 70–98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-29-08020.

Отдельная благодарность выражается руководителю лаборатории кластерного катализа СПбГУ Валентину Павловичу Ананикову.

Литература

1. Yuan Y., Zhu H., Zhao D., Zhang L. Ligand-Free Copper Oxide Nanoparticle-Catalyzed Sonogashira Coupling Reaction // *Synthesis*, 2011, № 11, pp. 1792–1798.
2. Tiago G.A.O., Matias I.A.S., Ribeiro A.P.C., Martins L.M.D.R.S. Application of Ionic Liquids in Electrochemistry—Recent Advances // *Molecules*, 2020, № 25, p.5812.
3. Palombi L., Vocchino C., Tonino C., Villano R., Scettri A., Cathodic C–H electro-activation in ionic liquid: An improved electrochemical method for the conjugate addition of 1,3-dicarbonyl compounds // *Catalysis Communications*, 2008, № 10, pp. 321–324.



Нанесенный катализатор Ag/CeO₂: получение и исследование каталитических свойств

Симакина Е.А., Либерман Е.Ю.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: katerinasimakina@mail.ru

Катализаторы, с нанесёнными на подложку активными частицами серебра, нашли широкое применение в процессах очистки атмосферного воздуха от различных загрязняющих соединений. Наиболее интересным порошковым носителем в реакциях детоксикации монооксида углерода является нанокристаллический диоксид церия, который обладает высокой каталитической активностью.

В данной работе носитель диоксид церия получали методом осаждения. В качестве прекурсора церия использовали водный 0.25 М раствор Ce(NO₃)₃, в качестве осадителя использовали 2 М раствор (NH₄)₂CO₃. Полученный осадок прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 550 °С в течение 2 часов.

Нанесение активных частиц серебра проводили методом пропитки. Предшественником серебра являлся нитрат серебра. Навеску прекурсора, масса которой была рассчитана из условия, что в синтезированном образце концентрация серебра составит 1 вес.%, растворяли в изопропиловом спирте и смешивали с порошком CeO₂. Смесь прокаливали при температуре 300 °С в течение 2 часов в аргоноводородной среде (Ar + 10 % H₂).

Содержание серебра на поверхности синтезированного катализатора Ag/CeO₂ изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Так, в полученном образце серебро присутствует в количестве 1.16 вес.%. Согласно данным СЭМ-анализа, Ag/CeO₂ представляют собой порошок, состоящий из частиц неправильной формы, с большим разбросом по размерам.

Проточным методом исследовали каталитическую активность образца в процессе окисления монооксида углерода. Катализатор проявляет высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода, как видно из рисунка 1 полное окисление СО достигается при температуре 265 °С. Энергия активации для данного образца составляет 98 кДж/моль.

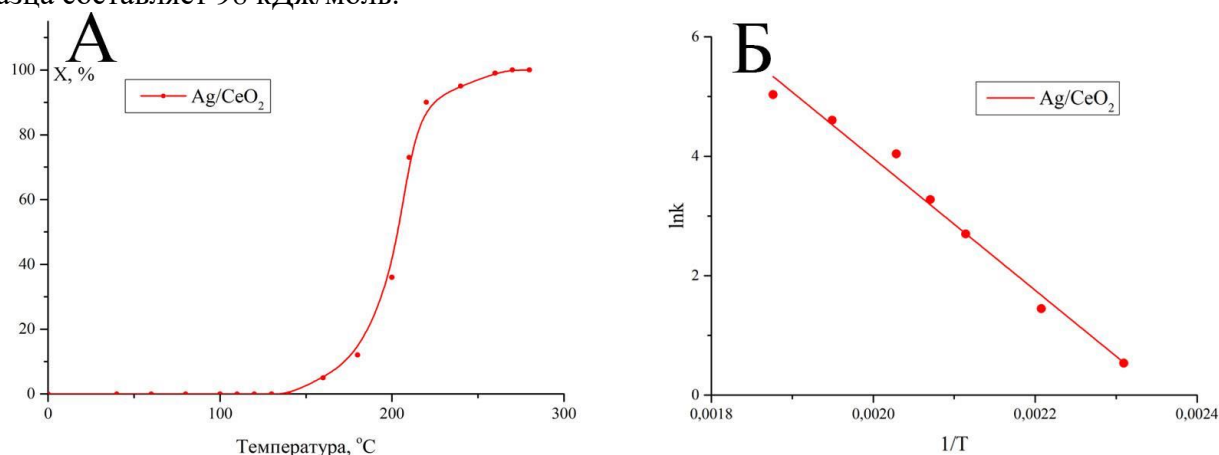


Рисунок 1. А – зависимость степени окисления СО от температуры для образца Ag/CeO₂, Б – зависимость константы скорости реакции окисления СО на Ag/CeO₂ от температуры в координатах lnk – 1/T

Полученный катализатор обладает высокой активностью в реакции окисления монооксида углерода, что говорит о возможном применении подобных материалов в различных окислительных процессах экологического катализа.





Процессы реактивации Fe-Cr каталитических систем в окислительном дегидрировании этана с CO₂

Смирнов А.В.,^{1,2} Мишанин И.И.,¹ Богдан Т.В.^{1,2}

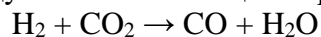
Студент, 4 курс специалитета

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: smiav9@yandex.ru

На данный момент известно множество исследований, посвященных окислительному дегидрированию этана в этилен с использованием CO₂ в качестве окислителя. Обнаружено, что наличие CO₂ при определенных условиях способствует регенерации оксидных катализаторов в процессе ОД. Так, при отсутствии окислителя, в ходе каталитического дегидрирования решеточный кислород взаимодействует с водородом, образующимся из алкана, с образованием воды. С течением времени количество решеточного кислорода уменьшается, увеличивается доля молекулярного водорода и, следовательно, уменьшается скорость процесса. При использовании CO₂ данной проблемы не возникает, так как за счет диоксида углерода возможна регенерация решеточного кислорода. Кроме того, CO₂ вступает в обратную реакцию водяного газа с образующимся молекулярным водородом, тем самым уменьшая его количество и увеличивая выход целевого продукта за счет смещения равновесия:



В настоящей работе представлены результаты по окислительному дегидрированию этана диоксидом углерода с использованием оксидных железо-хромовых катализаторов, нанесенных на углеродный носитель Сибунит. Сведения о конверсиях этана и диоксида углерода, а также селективности по получающемуся этилену для различных образцов получены методом газовой хроматографии. Физико-химическое исследование катализаторов проведено методами магнитометрии, ПЭМ, РФА, РФЭС.

Образцы катализатора с концентрациями 5 мас.% Fe и 5 мас.% Cr получали методом однократной пропитки носителя растворами солей Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O и Cr(NO₃)₃ · 9 H₂O. После пропитки образцы сушили на воздухе в течение 12 часов. Для разложения осажденных нитратов металлов образцы прокаливали в потоке гелия (60 мл/мин) в течение четырех часов при температуре 450 °С.

В ходе работы синтезирован высокоселективный Fe-Cr/C оксидный катализатор ОДЭ диоксидом углерода. Показано, что в отличие от всех прочих исследованных Fe-Cr нанесенных систем, катализатор Fe-Cr/C является высокоселективным по этилену (S (C₂H₄) > 80 %) и способен к регенерации посредством периодического пропускания CO₂ при температуре выше 650 °С по реакции Будуара-Белла.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. В.И. Богдану.



**Си-содержащие цеолиты типа MOR в активации метана****Стариченкова Е.Д., Смирнов А.В.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: starichenkova.liza@yandex.ru*

Медь-содержащие цеолиты используются в качестве катализаторов, активных в окислительных реакциях, нейтрализации NO_x и др. Среди достаточно новых направлений применения систем Си-цеолит является конверсия метана в метанол - перспективный способ переработки природного газа в ценный прекурсор для химической промышленности [1]. Известно, что Си-содержащие цеолиты типа морденит (MOR) являются одними из наиболее эффективных систем для этого процесса. Считается, что активными частицами в активации метана выступают оксо-комплексы меди, содержащие в своем составе два либо более атомов меди. Такие оксо-комплексы при взаимодействии с метаном отдают кислород, работая как стехиометрический реагент. После проведения реакции система может быть регенерирована путем окисления меди в присутствии кислорода при повышенной температуре. В целом, системы типа Си-MOR являются псевдокаталитическими, при этом активность катализатора в парциальном окислении метана определяется окислительно-восстановительными свойствами этих материалов.

В образцах Си-MOR присутствует, как правило, несколько типов медь-содержащих частиц. Но на сегодняшний день не существует какого-либо одного метода, позволяющего надежно различить такие частицы и ответить на вопрос, какие именно из них наиболее активны в активации метана. В настоящей работе нами была предпринята попытка применить метод термопрограммированного выделения кислорода совместно с масс-спектрометрией для описания окислительно-восстановительных свойств систем Си-MOR, а также исследования активности приготовленного катализатора в реакции с метаном.

Эксперименты проводились на образце, содержащем 3,5% меди и синтезированном с помощью ионного обмена в растворе нитрата меди. В качестве исходного был использован цеолит типа морденит CBV-10A производства компании Zeolyst с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$. Исходный и прошедшие различные температурные обработки образцы были изучены методами РФА, РФЛА, ИК-спектроскопии и др.

Методика термопрограммированного выделения кислорода включала предварительную обработку образца в кислороде при 500 °С, охлаждение, затем нагревание в потоке высокочистого гелия со скоростью 10 °С/мин до 1000 °С. Состав потока на выходе из реактора отслеживался масс-спектрометрически в он-лайн режиме. Обнаружено, что выделение кислорода начинается около 400 °С и, в целом, условно может быть разделено на три диапазона: <550, 550-850 и >850 °С, что может служить характеристикой разных форм связанного кислорода.

В реакции с метаном испытывались образцы без удаления кислорода из оксо-комплексов, а также прошедшие обработку при 550 и 850 °С. Установлено, что продуктами реакции являются метанол, СО и CO_2 в разных количествах в зависимости от наличия в образце кислорода в той или иной форме. Сделаны предположения относительно состава оксо-комплексов, а также активности и селективности разных форм кислорода в активации метана.

Литература

1. Knorpp, A. J., Newton, M. A., Pinar, A. B., van Bokhoven, J.A. Conversion of Methane to Methanol on Copper Mordenite: Redox Mechanism of Isothermal and High-Temperature-Activation Procedures // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018, №57. p. 12036–12039





Синтез, характеристика и фотокаталитическая активность углеродных наноструктур

Степухович М.С., Абрамова А.М.

Студент, 4 курс бакалавриата

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского,

Институт химии, Саратов, Россия

E-mail: stepuhovitch@yandex.ru

На сегодняшний день не прекращается обсуждение вопросов загрязнения органическими, неорганическими, биоактивными веществами и микроорганизмами важнейшего ресурса Земли-воды. Источники водоснабжения подвергаются интенсивному загрязнению, что приводит к значительному ухудшению качества воды за счет содержания в ней недопустимых концентраций различных веществ. Значительную роль в загрязнении водоемов играют органические красители, тяжело поддающиеся деструкции. В последнее время наиболее широко используют усовершенствованные процессы окисления для разложения таких соединений. Большой практический интерес представляют процессы фотокаталитического разложения поллюантов с использованием широкого спектра электромагнитного излучения [1]. Классические катализаторы на основе полупроводниковых материалов зачастую требуют модификации, а также являются источниками вторичного загрязнения.

Хорошей альтернативой являются фотокатализаторы на основе углеродных наноструктур (УНС). Было обнаружено, что УНС способны выполнять разнообразные роли в разнородном фотокатализе. Например, они являются фотоэлектронными медиаторами и акцепторами, фотосенсибилизаторами, восстановителями, также способны повысить адсорбционную способность [2, 3]. Использование УНС в процессах разложения позволяет осуществлять полную минерализацию органических веществ в условиях окружающей среды.

Поэтому целью нашей работы явилась разработка подхода к синтезу УНС для использования в процессах разложения органического красителя. Для этой цели был применен метод «зеленой химии» – гидротермальный синтез. В качестве углеродного сырья были использованы различные полисахариды (декстран сульфат натрия (ДСН), крахмал, пектин), обладающие рядом уникальных физических и химических свойств, нетоксичностью и дешевизной. Полученные УНС были использованы в качестве катализаторов фотокаталитической деструкции тартразина под действием ультрафиолетового излучения.

В результате исследования были установлены:

1. Оптимальные условия проведения синтеза УНС гидротермальным методом;
2. Зависимости между физико-химическими и фотокаталитическими свойствами УНС.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых российских ученых МК-1759.2020.3

Литература

1. Kaur K., Badru R., Singh P. P., Kaushal S. Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: A review // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. Т. 8. 2. С. 103666.
2. Lu K. Q. et al. Multifarious roles of carbon quantum dots in heterogeneous photocatalysis // Journal of energy chemistry. 2016. Т. 25. С. 927-935.
3. Wang R. et al. Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis // Journal of Materials Chemistry A. 2017. 5. С. 3717-3734.



Исследование влияния Nb на ГДС активность Nb-Mo/Al₂O₃ катализаторов

Тимошкина В.В.

Аспирант, 2 год обучения

Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Самара, Россия

E-mail: timoshkina.vv@samgtu.ru

Гидропроцессы являются одними из наиболее важных в современной нефтяной промышленности. Они позволяют удалять нежелательные, например, серосодержащие соединения из нефтяных фракций и повышать качество товарных продуктов. Однако технологии гидроочистки нуждаются в постоянной оптимизации и наиболее логичным направлением является совершенствование катализаторов.

Одним из способов повышения эффективности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов [1]. Интересно, что Nb-содержащие соединения могут применяться в катализе как в качестве активного компонента или модификатора, так и в качестве носителя [2]. Целью исследования является изучение реакций гидроочистки нефтяных дистиллятов на триметаллических сульфидных катализаторах, содержащих Nb.

Для проведения испытаний была приготовлена серия из трех Nb-Mo/Al₂O₃ катализаторов и Mo/Al₂O₃ катализатора сравнения. Общее содержание металлов на катализаторе принималось равным 10%, однако изменялось мольное отношение Nb:Mo – 0:1; 1:11; 3:9; 6:6 (Образцы Mo, MoNb-1, MoNb-3, MoNb-6). Катализаторы синтезировали методом пропитки носителей по влагоемкости совместным раствором фосфорномолибденовой кислоты и оксалата ниобия. Активность образцов в реакции гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) определяли на лабораторной проточной установке.

Условия проведения испытаний: температура 320-340 °С, давление 3,0 МПа, ОСПС = 4,5-9 ч⁻¹, Н₂/сырье - 600 нл/л. Сырье: смесь ДБТ (0,86 % мас.) и нафталина (3 % мас.) в толуоле. Состав катализата анализировали хроматографически.

Активность катализаторов в реакции гидрогенолиза модельных соединений оценивали по величине константы скорости реакции (рис.1). При добавлении Nb в состав Mo-катализаторов гидроочистки, каталитическая активность увеличивается, достигая максимального значения при мольном соотношении Nb:Mo = 3:9, образец MoNb-3. Дальнейшее увеличение количества Nb (до мольного Nb:Mo = 6:6) отрицательно сказывается на степени превращения ДБТ. Образец сравнения, полученный без Nb, обладал более низкой активностью, чем модифицированные аналоги.

Экспериментальные данные показывают, что добавление небольших количеств ниобия в состав катализаторов гидроочистки увеличивает их активность, поэтому данное направление является перспективным для дальнейшего исследования.

Литература

1. León J. N. et al. Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel // Catalysts. 2019, №1(9), p. 1–26.
2. Ding S. et al. Niobium modification effects on hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT catalyzed on Ni-Mo-S active sites // Fuel. 2019, №October (237), p. 429–441.

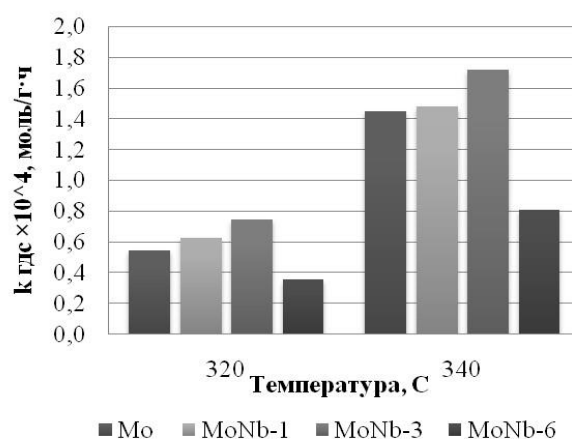


Рисунок 1. Константа скорости реакции ГДС ДБТ при T=320-340 °С.



Влияние модификации медью и соотношения Ce:Si на каталитические свойства мезопористых церий-кремневых катализаторов в PROX CO

Тихонов А.В., Каплин И.Ю.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: tixonow.artem1@yandex.ru

Каталитическое окисление в присутствии систем на основе CeO_2 позволяет эффективно очищать газовые смеси от CO, например, при получении высокочистого водорода для топливных элементов (предпочтительное окисление CO в присутствии избытка водорода, PROX CO). Оптимизировать каталитические свойства CeO_2 позволяет улучшение текстурных свойств добавлением SiO_2 , который широко применяется в качестве стабилизатора поверхности [1], и введение оксидных модификаторов, например, оксидов меди, марганца и олова [2].

В данной работе получены оксиды $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ с соотношениями Ce:Si 4:1 (CeSi (4:1)) и 1:1 (CeSi (1:1)) с использованием бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) в качестве темплата. Дополнительно методом пропитки получены два модифицированных медью (5 мас. %) образца Cu/CeSi (4:1) и Cu/CeSi (4:1).

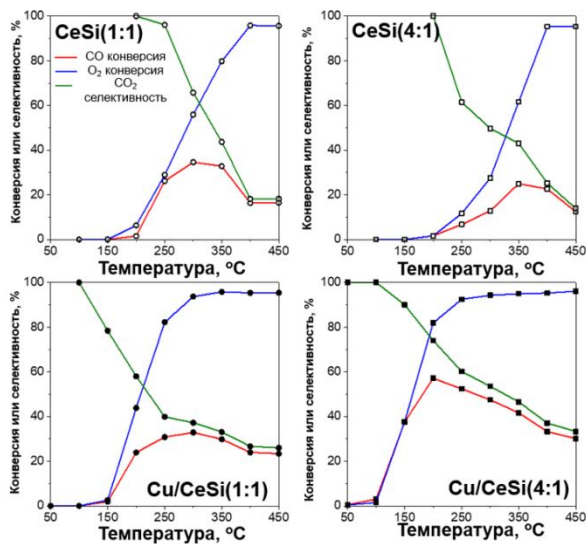


Рис. 1. Результаты каталитических экспериментов

250 °C значения конверсии CO и O₂ увеличивались в гораздо большей степени (примерно до 30%) для CeSi (1:1), а для катализатора CeSi (4:1) эти величины возрастали только до 6% и 12% соответственно. Следовательно, несмотря на высокое содержание церия, образец CeSi (4:1) обеспечивает более низкие значения конверсии CO и O₂ и селективности CO₂ при повышенных температурах. Основной причиной такого различия является более высокая подвижность кислорода в решетке двойного оксида CeSi (1:1), что видно из смещения пиков восстановления на профиле ТПВ-H₂ в область низких температур.

Напротив, из модифицированных медью образцов повышенной активностью в PROX-CO отличается катализатор Cu/CeSi (4:1) с более высоким отношением Ce:Si, за счет присутствия меди как в виде отдельной фазы, так и включенного в кристаллическую решетку CeSi .

Авторы благодарят Программу развития Московского университета и РФФИ (проект № 20-33-90065).

Литература

1. A.V. Ivanov, S.V. Lysenko et al. Thermally stable materials based on mesostructured sulfated zirconia // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006, V.91, I.1-3. P. 254-260.
2. I.Yu. Kaplin, E.S. Lokteva et al. Templated Synthesis of Copper Modified Tin-Doped Ceria for Catalytic CO Oxidation // *Topics in Catalysis*. 2020. V. 63, № 1-2. p. 86-98.





Способы увеличения каталитической активности материалов изготовленных по методу реплик

Тихонова А.А., Иванов В.Р.

Студент, 1 курс бакалавриата

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

E-mail: ivarointime@yandex.ru

В наше время катализаторы используются практически повсеместно – в химической, нефтехимической, пищевой, лесотехнической, металлургической, фармацевтической отраслях, а также в энергетике и экологии. Однако независимо от области применения катализаторы должны быть технологически и экономически выгодными.

В данной работе описан процесс создания никелево-палладиевого наноструктурированного материала, с использованием электрохимических методов - а именно – анодирование и метод реплик. Такой материал может быть использован в качестве катализатора гидрирования. В качестве шаблона наноструктур используется анодированный алюминий. Существует множество публикаций, посвященных теме электрохимического наноперфорирования алюминия, в которых этот процесс описан достаточно полно [1]. Имеется также большое количество публикаций, описывающих процесс электрохимического осаждения металлов на токопроводящую подложку через различные наноперфорированные маски. При этом в качестве подложки используется пластина со слоем оксида индия-олова (электрод ИТО) [2]. Однако для создания катализаторных материалов такой подход не годится. В данной работе была оптимизирована и значительно удешевлена технология репликации за счет отказа от применения подложки ИТО и использования в качестве одного из электродов самого наноструктурного шаблона. При этом электрохимическое осаждение проводилось в режиме, обеспечивающем максимальное заполнение пустот матрицы. Далее на поверхности шаблона формировали сплошной слой электродного материала, который после удаления матрицы выполнял функции как токоподвода, так и поддерживающего основания (подложки). В настоящее время подобный оригинальный подход в методе реплик не встречается, несмотря на то что последний очень популярен при создании различных наноструктурированных поверхностей. Дополнительное увеличение электрокаталитической активности материала можно осуществлять за счёт модификации поверхности металлосодержащими наночастицами. Удалось увеличить каталитическую активность создаваемых материалов за счёт включения в структуру поверхности предварительно синтезированных наночастиц металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ru). Оптимизация процесса внедрения наночастиц позволила добиться их расположения преимущественно на кончиках, сформированных на поверхности материала, нановорсинок. Такое расположение обеспечивает наибольшую эффективность, поскольку именно на кончиках наблюдается наибольшая вероятность контакта с молекулами реагентов. При этом требуется очень небольшое количество наночастиц, и удорожание получаемого материала будет окупаться значительным приростом каталитической активности.

Литература

1. Daiki Nakajima, Tatsuya Kikuchi, Shungo Natsui, Ryosuke O. Suzuki. Growth behavior of anodic oxide formed by aluminum anodizing in glutaric and its derivative acid electrolytes // Applied Surface Science. Vol. 321. 2014. pp. 364–370.
2. Shang Wang, Yanhong Tian, Chenxi Wang, Chunjin Hang, He Zhang, Yuan Huang, Zhen Zheng. One-Step Fabrication of Copper Nanopillar Array-Filled AAO Films by Pulse Electrodeposition for Anisotropic Thermal Conductive Interconnectors // ACS Omega. 2019. Vol. 4. pp. 6092–6096.





Исследование влияния модифицирования оксида алюминия на каталитические свойства СоМо-катализаторов

Точилин Н.В.

Студент, 2 курс магистратуры

*Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Самара, Россия*

E-mail: to4ilin.nickolai@yandex.ru

Одной из самых наукоемких и высокотехнологичных областей промышленности является нефтепереработка. С каждым годом к топливам предъявляются всё более жёсткие требования по экологическим показателям (содержание серы, азота, ароматических углеводородов и т.д.). Процессы гидроочистки позволяют обеспечить необходимый уровень качества по таким показателям. Одним из направлений интенсификации процесса гидроочистки является совершенствование катализаторов процесса, которые представляют собой активный компонент $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$, нанесённый на носитель (как правило оксид алюминия).

Улучшение свойств носителей катализаторов возможно введением в них дополнительных компонентов – модификаторов. В данной работе проводилось модифицирование оксида алюминия различными агентами и определение влияния модификаторов на каталитические свойства.

Было проведено модифицирование оксида алюминия лимонной кислотой, диэтиленгликолем, полиэтиленгликолем и тиогликолевой кислотой. Количество модификатора рассчитывалось из предположения, что он образует монослой на поверхности носителя.

Для определения влияния модификаторов носителей на активность катализаторов были приготовлены СоМо-катализаторы. Исследования проводили на проточной каталитической установке в процессе гидродесульфуризации дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина. По результатам эксперимента были определены константы скорости и энергии активации реакций. Расчёты выполняли с помощью дифференциального аналитического и графического методов [1].

Наибольшее значение константы скорости, а значит и наибольшую каталитическую активность в реакциях гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина проявляют катализаторы, приготовленные на оксиде алюминия, модифицированном тиогликолевой и лимонной кислотой. Катализаторы на носителе, модифицированном диэтиленгликолем и полиэтиленгликолем, проявляют меньшую каталитическую активность, чем на немодифицированном носителе.

Таким образом, модифицирование поверхности алюмооксидного носителя СоМо-катализаторов гидроочистки оказывает значительное влияние на их каталитические свойства, модифицирование оксида алюминия органическими кислотами повышает эффективность гидродесульфуризации дибензотиофена и гидрирования нафталина. Применение этих модификаторов интенсифицирует реакции гидрообессеривания и гидрирования и может применяться для улучшения экологических и физико-химических свойств топлив.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038.

Литература

1. Репкин, Н.М. Методы обработки результатов химического эксперимента: учеб. пособие / Н.М. Репкин, С.В. Леванова, Ю.А. Дружинина; Самар.гос.техн.ун-т, Технология органического и нефтехимического синтеза.- Самара, 2012.- 107 с.





Получение каталитической системы посредством механохимической активации для синтеза метанола

Цымбалист И.Н.

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: tsymbalist.iria@yandex.ru

Одним из важнейших по значению и масштабам производства продуктом является метанол, выпускаемым химической промышленностью с очень широким спектром применения. В настоящее время производство метанола по всему миру достигает производственной мощности до 125 млн. т [1]. К 2029 году мировой спрос на метанол может достигнуть 150 млн. т, а ежегодный рост составляет приблизительно 6.5% [2].

Актуальной современной задачей является синтез оксидных каталитических систем с заданными эксплуатационными свойствами. Наиболее перспективным методом на сегодняшний день является механохимический метод (МХА) повышения реакционной способности твердых тел. К достоинствам МХА следует отнести возможность получения нанокompозитов, возможность получения более чистых порошков, одностадийность, по сравнению с традиционными методами, отсутствие стоков.

Целью работы является получение и исследование свойств $ZnO-CuO-Al_2O_3$ каталитических систем для низкотемпературного синтеза метанола посредством МХА с использованием карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ и щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$. Для получения $CuO-ZnO-Al_2O_3$ оксидной системы использовали нитрат меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ и щавелевую кислоту $H_2C_2O_4$. Полученный катализатор предназначен для синтеза метанола из синтез-газа ($H_2/CO_2/CO$) при низких температурах (200-300 °С) и малых давлениях (5-10 МПа). МХА проводили в вибрационной ролико-кольцевой мельнице (VM-4). Для исследования свойств полученных катализаторов применяли следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, сорбционный анализ определения удельной поверхности по методу БЭТ.

В данной работе проведено комплексное исследование и сравнение физико-химических характеристик $CuO-ZnO-Al_2O_3$ катализатора синтеза метанола, полученных методом механохимической активации. Выявлено, что лучшими характеристиками обладает катализатор $CuO-ZnO-Al_2O_3$, полученный МХА с $H_2C_2O_4$ в течение 60 минут. Полученный катализатор состоит из фаз CuO со структурой тенорита, ZnO со структурой цинкита, Al_2O_3 со структурой корунда, а также графита, вводимого в катализатор для улучшения его формуемости при таблетировании. Полученный катализатор обладает развитой мезопористой структурой с размером пор от 4 до 40 нм и с суммарным объемом пор, равным $0.087 \text{ см}^3/\text{г}$. Наибольшая площадь удельной поверхности составляет $53,82 \pm 0.5 \text{ м}^2/\text{г}$. Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, могут быть использованы при разработке новых, более эффективных катализаторов для процесса синтеза метанола.

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

Литература

1. Dalena F., Senatore A., Marin A., Gordano A., Basile M., Basile A. Methanol: science and engineering. 2017. P. 3-28.
2. Lee W. J., Bordoloi A., Patel J., Bhatelia T. The effect of metal additives in $Cu/Zn/Al_2O_3$ as a catalyst for low-pressure methanol synthesis in an oil-cooled annulus reactor // Catalysis Today. 2019. P. 1-8.



**Разработка «коктейльного типа» гетерогенного Pd-катализатора на носителе****Шайдуллин Р.Р.^{1,2} Галушко А.С.²***Студент, 5 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Институт органической химии РАН им. Н.Д.Зелинского, Москва, Россия**E-mail: carbanod@mail.ru*

Металлокомплексный катализ является неотъемлемым инструментом для синтеза практически важных химических соединений [1]. Традиционно катализаторы разделяют на два типа: гомогенные и гетерогенные. Каждый из этих типов катализаторов имеет свои преимущества и недостатки. Так, основным преимуществом гомогенного катализа является его высокая эффективность, а недостатком – использование дополнительных стадий очистки продукта синтеза от остатков катализатора [2]. В случае гетерогенного катализатора картина обратная. Такие катализаторы менее активны, однако, ввиду своей гетерогенности их довольно просто отделить от реакционной смеси. Поэтому именно такой тип катализаторов наиболее востребован в промышленности.

В нашем исследовании мы задались вопросом изучения вымывания палладия с подложки под действием растворителя. А также созданием такого катализатора, где подобное влияние растворителя высокое, но личингу растворителем подвергается лишь часть осажденного металла. На примере 5-ти распространенных палладий-катализируемых реакций мы показываем универсальность такого катализатора как для систем с преобладающим катализом в растворе, так и с катализом на поверхности.

Ранее нашей научной группой был предложен способ получения нанесенного палладиевого катализатора [3]. Метод основан на разложении комплекса Pd₂(dba)₃ в хлороформе. Это приводит к образованию различных палладиевых частиц в растворе, которые затем осаждаются на углеродный носитель. С помощью такого метода можно получить большое количество эффективного катализатора за короткое время. Именно такой тип катализатора показал наибольшую степень вымывания металла под действием растворителя. После скрининга на наличие вымытого палладия определено, что наибольшее вымывание растворителем наблюдается для катализатора, полученного осаждением палладия на многостенные углеродные нанотрубки из Pd₂(dba)₃.

Для проверки универсальности действия каталитической системы на основе такого катализатора поставлены следующие эксперименты: реакция Хека, реакция Сузуки, реакция Соногаширы, реакция Бахвальда-Хартвига, реакция трансферного гидрирования.

Обнаружено, что после проведения реакции Сузуки, количество наночастиц на поверхности носителя уменьшается. Это говорит о высокой способности палладия переходить с подложки в раствор. Однако, часть палладия возвращается на подложку, о чем свидетельствует небольшой рост оставшихся на подложке наночастиц. Реакция трансферного гидрирования дифенилацетилена практически не приводит к вымыванию палладия в раствор.

Литература

1. Park, Y., Kim, Y., Chang, S. Transition Metal-Catalyzed C-H Amination: Scope, Mechanism, and Applications // Chem Rev. 2017, №117(13). p. 9247-9301.
2. Reed-Berendt B.G., Polidano, K., Morrill, L.C. Recent advances in homogeneous borrowing hydrogen catalysis using earth-abundant first row transition metals // Org Biomol Chem. 2019, №17(7). p. 1595-1607.
3. Yakukhnov, S.A., Pentsak, E.O., Galkin, K.I., Mironenko, R.M., Drozdov, V.A., Likhobolov, V.A., Ananikov, V.P. Rapid “Mix-and-Stir” Preparation of Well-Defined Palladium on Carbon Catalysts for Efficient Practical Use // ChemCatChem. 2018, №10(8). p. 1869-1873.



**Каталитические свойства церийсодержащих твердых растворов Cu–Mn–M–Ce–O****Шелепин И.В.^{1,2} Загайнов И.В.²**

Студент, 2 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва РоссияE-mail: ivan.shelepina@yandex.ru

На сегодняшний день большое внимание привлекают гетерогенные катализаторы на основе сложных оксидов, содержащих редкоземельные и переходные металлы. Эти катализаторы обладают улучшенными каталитическими характеристиками, стабильной структурой в широком диапазоне температур и высокой подвижностью кислорода. Диоксид церия выбран в качестве катализатора для исследований окисления из-за его легкой восстанавливаемости и высокой подвижности кислородных вакансий, связанной с его кристаллической структурой флюорита. Для регулирования данных свойств диоксида церия его допируют оксидами других металлов. Когда допанты со схожими или меньшими радиусами включаются в решетку диоксида церия, количество кислородных вакансий увеличивается, тем самым увеличивая каталитическую активность. Ранние исследования показали, что твердые растворы на основе CeO_2 являются наиболее перспективными катализаторами [1, 2].

Ранее было показано, что оптимальное соотношение меди и марганца было $\text{Cu}/\text{Mn} = 4$, при этом их общее количество не должно превышать 10–15 мол.%, иначе образуются дополнительные фазы, а не единый твердый раствор [3, 4]. Получена серия катализаторов $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Ti}, \text{Sn}$) методом соосаждения с последующим прокаливанием при температуре 500 °С. Проведена характеристика синтезированных катализаторов следующими методами: РФА, Рамановская спектроскопия, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота и т.д. Показано, что все полученные порошки твердых растворов имеют кубическую флюоритную структуру диоксида церия. Средний размер кристаллитов составляет 7–8 нм (посчитанных по формуле Шеррера), что согласуется с ПЭМ: все образцы состояли из агрегатов частиц, размер индивидуальных почти сферических наночастиц составлял 4–10 нм. Исследование текстурных характеристик проведено методом низкотемпературной адсорбции азота. Образцы имеют кривые адсорбции IV типа с петлей гистерезиса, указывающие на наличие мезопор в системах. Наблюдалось увеличение удельной поверхности при добавлении третьего допанта в систему по сравнению с исходным образцом $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ [3].

Была проведена каталитическая активность синтезированных образцов в модельной реакции окисления монооксида углерода. Образец состава $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Sn}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_2$ имеет наименьшую температуру полного окисления CO ($T_{100\%} = 140$ °С).

Литература

1. Trovarelli A. Catalysis by Ceria and Related Materials. – 2-nd edition – London: Imperial College Press, 2013. – 888 p.
2. Zagaynov I.V. et al. Ceria-based solid solutions for environmental application // IOP conf. ser., Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 848. P. 012098.
3. Zagaynov I.V., Naumkin A.V., Grigoriev Yu.V. Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation // Appl. Cat. B. 2018. Vol. 236. P. 171-175.
4. Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Goldberg M.A. Electrical properties of Cu-Mn-Zr co-doped ceria electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell application // Process. Appl. Ceram. 2019. Vol. 13. P. 244-249.



**Влияние природы носителя на каталитические свойства палладий-железных катализаторов в реакции гидродеchlorирования диклофенака в водном растворе****Шишова В.В., Вокуев М.Ф.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: vshishova@bk.ru*

Диклофенак (LRA) – широко используемое противовоспалительное средство, оно попадает в окружающую среду со сточными водами и характеризуется низкой способностью к биоразложению. Один из методов его обезвреживания - каталитическое восстановительное гидродеchlorирование (ГДХ) в экологически безопасный 2-анилинофенилацетат. В настоящей работе исследованы каталитические свойства палладий-железных катализаторов, нанесенных на носители ZrO_2SiO_2 и Al_2O_3 (Engelhard), в реакции ГДХ натриевой соли диклофенака в разбавленных водных растворах.

Носитель ZrO_2SiO_2 готовили по методике [1] с использованием темплата – бромида цетилтриметиламмония (СТАВ), который удаляли прокаливанием образца при 550 °С в течение 3.5 ч. Биметаллические катализаторы $FePd/ZrO_2SiO_2$ и $FePd/Al_2O_3$ -2 синтезировали методом последовательной влажной пропитки носителя нитратами железа и затем палладия с промежуточной сушкой при 150 °С, $FePd/Al_2O_3$ -1 - совместной пропиткой. Все катализаторы прокаливали при 400 °С, и восстанавливали непосредственно перед опытом водородом в присутствии 0.1 М водного раствора фенола (75 мг/л) в течение 1 ч. $FePd/ZrO_2SiO_2$ восстанавливали в водной среде в тех же условиях. ГДХ натриевой соли ДКФ (15 мл водного раствора, 75 мг/л) проводили при 30 °С в термостатируемом реакторе, оснащённом обратным холодильником, мешалкой, системой подачи водорода (10 мл/мин) и септой для отбора проб, с использованием 0.1 г катализатора. Состав продуктов анализировали на ВЭЖХ хроматографе Agilent 1100 с колонкой Zorbax SB-C18, подвижная фаза 50 об.% ацетонитрила/50 об.% 0.1 М раствора муравьиной кислоты в воде (1 мл/мин), температура колонки 35 °С, давление 35 бар, УФ-детектор при длине волны 278 нм. Природу продукта подтвердили анализом реакционной смеси на ВЭЖХ/МС приборе Agilent 6120 с квадрупольным детектором в таких же условиях.

Методом адсорбции N_2 показано, что размер пор в катализаторах на Al_2O_3 в 2 раза больше по сравнению с ZrO_2SiO_2 (8 и 4 нм). По данным РФЭС, $FePd/ZrO_2SiO_2$ обладает лучшей способностью к восстановлению: после обработки H_2 в водном растворе при 30 °С доля Pd^0 составляет 82%. Другие катализаторы в таких условиях не восстанавливаются, а обработка H_2 при 30 °С в присутствии фенола обеспечивает восстановление 19% Pd в составе $FePd/Al_2O_3$ -1 и 48% в составе $FePd/Al_2O_3$ -2.

При этом полная конверсия натриевой соли диклофенака с получением преимущественно продукта полного ГДХ, 2-анилинофенилацетата, на $FePd/ZrO_2SiO_2$ произошла за 30 мин, в присутствии $FePd/Al_2O_3$ -1 за 16 мин, на катализаторе $FePd/Al_2O_3$ -2 полная конверсия не достигнута даже после 160 мин реакции.

Таким образом, природа и текстурные свойства носителя, а также порядок нанесения солей в ходе синтеза катализатора существенно влияют на каталитические свойства в ГДХ диклофенака. Причины наблюдаемых закономерностей выявляли с помощью ряда физико-химических методов анализа: ТПВ- H_2 , ИК-спектроскопии адсорбированного СО с *in situ* восстановлением водородом, РФЭС, СЭМ-ЭДА.

Авторы выражают благодарность РФФИ (20-53-10005) и Программе развития МГУ.

Литература

1. Park D.H., Matsuda M., Nishiyama N., Egashira Y. Zirconium-containing mesoporous silica with high alkaline resistance//J. chem. Eng. Japan. 2001, v.34(10), p. 1321-1324.





Влияние природы заместителя на реакционную способность арилбромидов в процессе Pd-катализируемого кросс-сочетания Сузуки

Шкерина К.Н.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: kshkerina@mail.ru

Реакция кросс-сочетания Сузуки является одной из самых известных реакций в области химии, позволяющая в одну стадию получать С-С связь. Высокая хемоселективность, стабильность, нетоксичность, а также возможность использования различных реагентов с большим спектром функциональных групп, способствовали широкому практическому применению этой реакции, особенно в фармацевтической индустрии. Традиционно реакция Сузуки проводится с применением гомогенных комплексов палладия. В качестве альтернативы рассматривают безлигандные каталитические системы [1]. В рамках данной работы исследовано влияние природы арилбромида на поведение безлигандного палладиевого катализатора, синтезированного на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN100, производимого компанией Purolite Ltd. (Великобритания).

Каталитическое тестирование образца Pd/MN100-H₂, предварительно восстановленного в токе водорода, проводилось на примере реакции кросс-сочетания различных арилбромидов (4-броманизол, 4-броманилин, 4-бромтолуол, 4-бромбензальдегида, 4-бромбензол) с фенилбороновой кислотой (ФБК) в присутствии основания NaOH в реакторе с перемешиванием магнитной мешалкой. Реакция кросс-сочетания Сузуки проходила на воздухе в предварительно определенных оптимальных условиях в смеси этанол/вода (4:1) при температуре 60 °С и скорости перемешивания 900 об./мин.

Результаты, полученные в ходе варьирования различных арилбромидов, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние природы арилбромидов (значения конверсии и селективности приведены за время реакции 60 минут)

Субстрат (ммоль)	Конверсия, %	Селективность, %
4-броманизол	98,8	83,4
4-броманилин	51,6	66,1
4-бромтолуол	100	75,7
4-бробензальдегид	62,2	95,3
4-бромбензол	97,2	-

Заместителями I-ого рода являются электронодонорные группы -NH₂, -CH₃, -OCH₃, заместителем II-ого рода выступает электроноакцепторная группа -CHO. Электроноакцепторная группа облегчает стадию окислительного добавления с ограничением скорости. Присутствие электроноакцепторной группы в арилгалогенидах и электронодонорной группы в арилбороновой кислоте увеличивает скорость реакции кросс-сочетания Сузуки [2]. Можно сделать вывод о том, что конверсия и селективность зависит от природы субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №20-19-00386).

Литература

1. Eremin D.B., Ananikov V.P. Coord. Chem. Rev., 2017, 346, 2.
2. David Blakemore, Chapter 1: Suzuki–Miyaura Coupling, in Synthetic Methods in Drug Discovery: Volume 1, 2015, pp. 1-69.





Сульфатированные мезопористые материалы типа МСМ-41 как катализаторы окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций

Шлёнова А.О., Поликарпова П.Д., Акоюян А.В.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: anya.shlenova@gmail.com

Постоянная добыча нефти ведет к истощению запасов легкой нефти и разработке месторождений тяжелого сырья, которая содержит значительное количество серосодержащих соединений. Сероорганические соединения отрицательно воздействуют не только на процессы нефтепереработки, отравляя катализаторы и увеличивая коррозию оборудования, но и ухудшают качество получаемых продуктов, в частности бензиновой и дизельной фракций. В связи с этим актуальна задача разработки методов снижения серы в различных нефтяных фракциях.

Окислительное обессеривание – безводородный метод сероочистки – на данный момент является одним из наиболее перспективных альтернатив процессу гидроочистки, используемой в настоящее время для очистки топлив от серы. Данный метод основан на получении легкоизвлекаемых сульфоксидов и сульфонов без воздействия на углеводородную часть сырья.

Известные технологии окислительного обессеривания основаны на жидкофазном катализе, что резко увеличивает стоимость процесса, поскольку используемые катализаторы невозможно регенерировать. Таким образом, интерес все больше представляют гетерогенные катализаторы благодаря легкости регенерации, стабильности в условиях окисления и возможности многократного использования. Мезопористые носители благодаря оптимальному размеру пор, термостабильности, легкости модификации и высокоразвитой поверхности подходят для окисления сернистых соединений, присутствующих в различных нефтяных фракциях.

Мезопористые материалы имеют недостаток – отсутствие активных в окислении функциональных групп на поверхности. Решить эту проблему можно путём химической или физической модификации поверхности, например, такими кислотными группами, как сульфогруппы. Основными преимуществами данных катализаторов может быть возможность их использования после многих циклов, так как активный каталитический центр иммобилизован на носителе посредством химической связи. Ранее нами была исследована возможность применения мезопористого сульфатированного МСМ-41, как катализатора окисления модельных смесей сероорганических соединений [1]. Такие катализаторы показали себя активными в реакциях окисления, а также проявили стабильную эффективность на протяжении 5 циклов окисления.

В данной работе впервые была изучена возможность использования сульфатированного МСМ-41 как катализатора окислительного обессеривания бензиновой и дизельной фракции. Был синтезирован ряд катализаторов на основе МСМ-41 с различным процентным содержанием сульфогрупп (5%, 10%, 15%). Было изучено влияние природы катализатора и условий окисления на степень обессеривания бензиновой и дизельной фракции с исходным содержанием серы 750 и 2050 ppm. Содержание серы в оптимальных условиях снижено до 50 и 500 ppm в бензиновой и дизельной фракциях, соответственно.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

Литература

1. Polikarpova P., Akopyan A., Shlenova A., Anisimov A. New mesoporous catalysts with Bronsted acid sites for deep oxidative desulfurization of model fuels // Catalysis Communications. – 2020. – Т. 146.





Влияние промотирования носителя металлами IIa группы на активность Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr и Ba) катализаторов превращения этанола в бутанол-1

Эзжеленко Д.И.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: ezzgelenko_darya@mail.ru

В данной работе были синтезированы биметаллические композиты Pd-Cu/MO_x-Al₂O₃ (M = Mg, Ca, Sr и Ba) и Pd-Cu/Al₂O₃ и изучено влияние промотирования носителя металлами IIa группы на эффективность катализаторов реакции получения бутанола-1 из этанола. Структура образцов изучена с помощью методов СЭМ, ПЭМ, ТПД-NH₃. Активность композитов измерена в превращении этанола в бутанол-1 в стандартных условиях (275 °С, 2 ч, 25 мл C₂H₅OH (сверхкритика), 2 г катализатора).

Ранее нами был подробно изучен механизм конверсии этанола в бутанол-1 и установлен основной побочный продукт реакции – эфиры, которые образуются на кислотно-основных центрах носителя [1]. Поэтому для снижения скорости образования побочных продуктов необходима модификация этой составляющей катализаторов. Нами были получены новые Pd-Cu-системы с промотированным металлами щелочноземельной группы носителем (Al₂O₃).

В ходе работы было установлено, что активность по бутанолу-1 для всех систем оказалась практически одинаковой, однако, активность по эфирам, в сравнении с немодифицированным Pd-Cu/Al₂O₃ катализатором, уменьшилась в 14-20 раз. Отношения активности по бутанолу-1 к активности по эфирам, а также кислотность полученных систем представлены на рис. 1. Видно, что кислотность катализаторов изменяется в ряду Pd-Cu/MgO-Al₂O₃ > Pd-Cu/CaO-Al₂O₃ > Pd-Cu/SrO-Al₂O₃ > Pd-Cu/BaO-Al₂O₃. Было установлено, что при уменьшении кислотности систем уменьшается скорость образования эфиров.

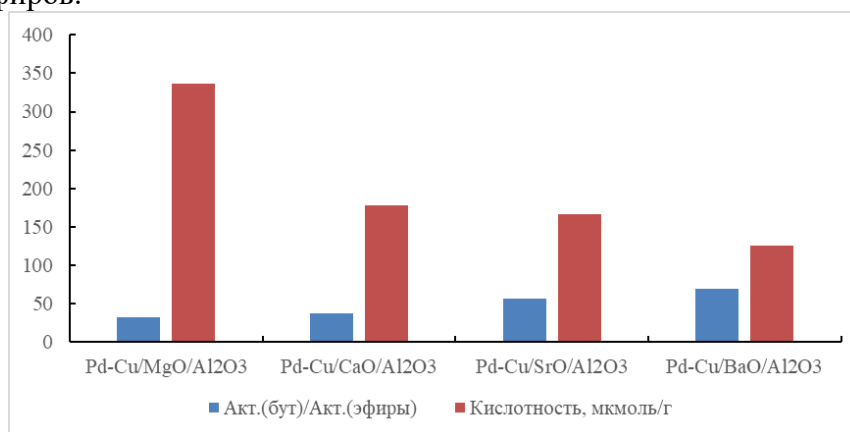


Рисунок 1. Отношения активности по бутанолу-1 к активности по эфирам и кислотность катализаторов.

Данная корреляция обусловлена тем, что образование эфиров с высокой скоростью преимущественно идет на кислотных центрах Льюиса, таким образом, за счет снижения количества таких центров, селективность катализаторов по бутанолу-1 возросла при переходе от Pd-Cu/MgO-Al₂O₃ к Pd-Cu/BaO-Al₂O₃.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 20-33-90011).

Литература

1. Николаев С.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Эзжеленко Д.И., Кротова И.Н.: Влияние промотора М (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) на активность Pd-M/Al₂O₃ катализаторов конверсии этанола в α-спирты // Кинетика и катализ, 2020, Т.61, № 6, с. 864-872





Технология нейтрализации сероводорода в кислых водах газоперерабатывающего производства

Юсупов С.,¹ Гуро В.П.,¹ Юсупов Ф.М.,¹ Шамсиев Ш.Дж.²

Аспирант, 2 год обучения

¹Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан

²ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод», Мубарек, Узбекистан

E-mail: vpguiro@gmail.com

Попутные воды газопромыслов Мубарека и технологические кислые воды Мубарекского газоперерабатывающего завода содержат сероводород (СВ), коррозионно агрессивный в отношении металлоконструкций. Способы уменьшить его негативный эффект на углеродистую сталь в мировой практике известны: резкое уменьшение его концентрации в воде за счет нейтрализации или извлечения из воды реагентным, электрохимическим или адсорбционным способами.

Цель этапа работы: разработать электрокаталитический способ нейтрализации сероводорода в воде, без подвода внешнего тока к реактору, с применением материала-катализатора реакции окисления сероводорода до элементной серы.

Объект исследования – пластовая вода месторождения «Уртабулок-Самонтепа» ООО «Мубарекнефтегаз». Процесс окисления сероводорода осуществляли на от активированном угле (из месторождения Байсун в Узбекистане). Контролировали в растворах концентрацию сероводорода, рН, электрохимические измерения проводили на потенциостате ПИ 50-1. Получены поляризационные зависимости реакций окисления сероводорода на различных электродных поверхностях: меди, графите, угле. Благодаря выявленным закономерностям реакций окисления, обоснованно выбран каталитический материал. Изучено влияние высоты загрузки колонны углем-катализатором на эффективность очистки воды от сероводорода. Разработан способ проведения очистки.

Изучены параметры процесса электрокаталитического окисления СВ на поверхности дробленого байсунского угля, крупностью 2-3 мм, в режиме незатопленной загрузки, в колонке диаметром 22 мм, высотой 20-100 см: скорость фильтрования, высота загрузки, температура, концентрация СВ, рН. На поверхности угля накапливалась сера, при «сероемкости» [1] до 0,5 кг/м², достижимы полная очистка от сероводорода и регенерация угля. Промывка колонны от серы осуществлялась реверсно, со скоростью 15 дм³/м²с, за время 10 мин, после чего проводилась водовоздушная промывка. Перед подачей в отстойник, в суспензию вносят коагулянт. Высота слоя угля 0,5 м – для концентрации СВ до 10 мг/дм³, 1 м – для больших концентраций.

Разработан способ очистки воды от сероводорода на поверхности угля-катализатора крупностью 2-3 мм [2]. Редокс-процесс окисления сероводорода кислородом воздуха проходит по электрокаталитическому механизму, определены технологические параметры технологии. Предложено, для большей производительности процесса ее очистки, особенно в водах высокой концентрации СВ, совместить каталитическую технологию с электролизной, в которой анодно генерируемые ионы железа связывают сульфид-ионы в плохо растворимый сульфид железа [3].

Литература

1. Фесенко Л.Н. Научное обоснование, разработка технологий очистки и дальнейшего использования вод, содержащих йод, бром, сероводород. – Дисс. на соиск. уч. ст. д.т.н. – М.: 2004. – 379 с.
2. Адсорбенты угольные (углеродные) Технические условия Ts 17088447-02:2017 (Ташкент: Изд. Узстандарт, 2017)
3. Заявка на Патент РУз Рег. № IAP 2019 0409. Способ очистки воды от сероводорода и сульфидов. Заявитель – ИОНХ АН РУз. Авторы: Гуро В.П., Шамсиев Ш.Дж., Юсупов Ф.М. Дата регистрации 07.10.2019.



Катализаторы гидроксирования бензола на основе мезопористых ароматических каркасов

Ярчак В.А., Куликов Л.А.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: yarchakvika@gmail.com

PAF – новый тип полимерных носителей, в которых структура образована связанными друг с другом в жесткий “каркас” фрагментами ароматических колец (рис. 1). Главные преимущества PAF – химическая стабильность (данные материалы не окисляются перекисью водорода и кислородом воздуха), высокая площадь поверхности (до 600 м²/г), также возможность модификации их структуры различными функциональными группами.

В настоящей работе выполнен синтез медь- и ванадийсодержащих катализаторов процесса гидроксирования бензола на основе пористых ароматических каркасов. Первоначально исходный носитель PAF-30 был модифицирован -NH₂ группами, при дальнейшем взаимодействии с салициловым альдегидом был получен функционализированный материал PAF-30-NH₂-SA. После его обработки ацетилацетонатом ванадила VO(acac)₂ и ацетатом меди Cu(Ac)₂ были получены катализаторы PAF-30-NH₂-SA-V и PAF-30-NH₂-SA-Cu, соответственно (рис. 2).

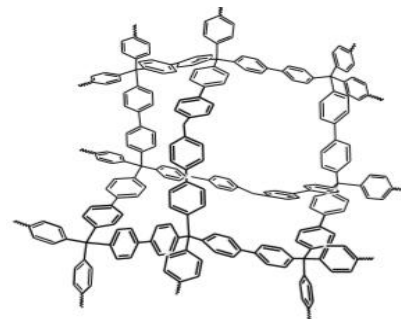


Рисунок 1. Типичная структура PAF

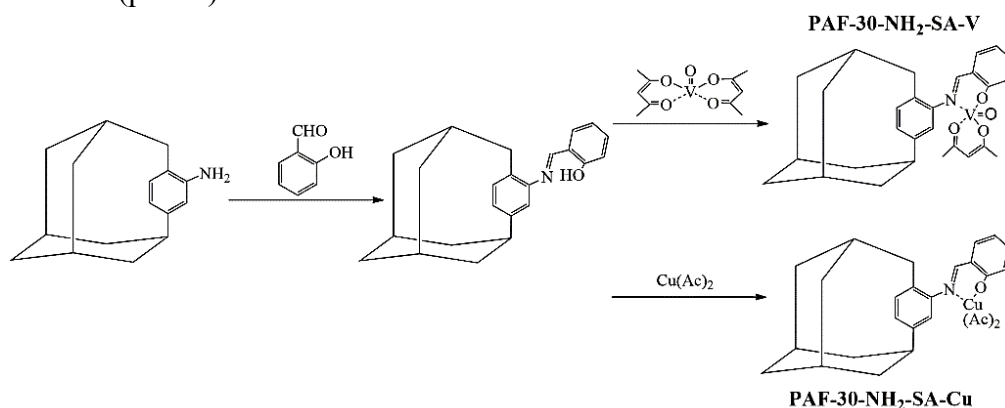


Рисунок 2. Синтез катализатора PAF-30-NH₂-SA-V и PAF-30-NH₂-SA-Cu.

Полученные катализаторы обладают высокой селективностью в отношении целевого продукта – фенола (< 95%). Наибольшую активность проявил ванадийсодержащий катализатор (табл. 1). Также было изучено влияние природы растворителя на степень превращения бензола.

Таблица 1. Гидроксирование бензола на PAF-30-NH₂-SA-V и PAF-30-NH₂-SA-Cu.

Катализатор	Растворитель	Конверсия бензола, %	Селективность, %
PAF-30-NH ₂ -SA-V	Уксусная кислота	21	98
	Ацетонитрил	27	94
PAF-30-NH ₂ -SA-Cu	Уксусная кислота	3	99
	Ацетонитрил	5	99

Условия реакции: 1 мл бензола, 0.05 масс. % катализатора, 3 мл H₂O₂, 60 °С, 20 часов.



The effect of CuO loading on the performance of CuO/CeO₂ nanocomposites in the low-temperature oxidation of carbon monoxide

Cam T.S.,¹ Popkov V.I.²

PhD student, 3rd year

¹Saint-Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia

²Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

E-mail: camthanhson1108@gmail.com

One of the best ways to achieve CO elimination is to design catalysts, which promote the oxidation of CO to CO₂ at low temperatures. In this work, we are going to produce CuO/CeO₂ nanocatalysts by solution combustion synthesis using urea as a reductant and copper-cerium nitrates as oxidants with a Red/Ox ratio (urea to nitrates or U/N) of 0.2. The aim is to determine the effect of the CuO loading in CuO/CeO₂ composites on their activity toward low-temperature CO oxidation and to find the optimal catalyst composition. The CuO content applied in this report varied from 0 to 50 at% Cu in the ratio of Cu/Ce [1]. The as-synthesized samples were calcined at 500 °C for 2 hours to remove undesirable organic impurities as well as the residual carbon remaining after the combustion reaction. The thermogravimetric analysis showed that the residual carbonaceous species should be removed at temperatures below 300 °C since the weight change did not occur after 300 °C. The catalysts were then characterized by EDS, PXRD, SEM, ADS analyses and tested for CO oxidation. Based on the observed results, the optimal catalyst was determined as CuO/CeO₂-20 with the at% Cu = 20%. The characteristics of this sample were additionally investigated by the Raman, XPS, TEM, H₂-TPR, EDS-mapping and its stability was also studied.

The findings confirmed the absence of impurities in the samples, showed 3 phases of crystalline CeO₂, crystalline and amorphous CuO with the average crystallite size not exceeding 10 nm for CeO₂ and 33 nm for CuO; as for SEM observations, the hermetically agglomerated micro-spherical shapes were formed for the samples with the at%Cu of 2.5-20%, meanwhile, from 30 to 50%, discrete smaller spheres gradually appeared; ADS demonstrated the formation of porosity in the samples, in particular, the interparticle pores with $D_p \sim 2-3$ nm and the hierarchical pores – 23-50 nm; generally, the more the CuO loading, the lower the formation of pores; the specific surface area decreases from 86 to 12 m²/g with the CuO loading of 0→10%, whereas from 20 to 50%, it tends to increase slightly in the small range of 53-64 m²/g; concerning the catalytic performance, the more the CuO loading, the higher the activity (for cases of at%Cu less than 20%), while the activity is almost unchanged for cases with the at%Cu ≥ 20%; it was shown that various factors, including specific surface area, the crystallite size of CeO₂, amount of amorphous CuO phase, as well as the type of morphology and pore distribution, comprehensively affected the catalytic performance.

Additional methods used for characterizing the CuO/CeO₂-20 sample proved the strong synergistic effect between copper and cerium particles, the finely dispersed copper particles on the catalyst surface; showed the coexistence of redox pairs Ce⁴⁺/Ce³⁺-Cu²⁺/Cu⁺ induced to the formation of oxygen vacancies, as well as the presence of superficial lattice oxygen and adsorbed oxygen species leading to improve the catalytic activity of CuO/CeO₂-20 catalyst. Moreover, the experiments with cyclic and water vapor effects for the CuO/CeO₂-20 sample confirmed its high stability, the CuO/CeO₂-20 catalyst retained its properties after testing the CO conversions, as measured by PXRD and ADS. We believe that the activity in CO oxidation of the CuO/CeO₂-20 sample can even be enhanced by doping/loading oxides of the other rare-earth and transition metals, which requires further study.

The reported work was funded by RFBR (Russian Foundation for Basic Research) according to the research project № 20-33-90288.

Literature

1. Cam T.S. et al. One step closer to the low-temperature CO oxidation over non-noble CuO/CeO₂ nanocatalyst: The effect of CuO loading // J. Environ. Chem. Eng. 2021. Vol. 9, № 4. P. 105373.



Encapsulating palladium nanoparticles within a charge-assisted hydrogen bonded organic framework (CAHOF) and the catalytic performance of the heterogeneous system

Gak A.S.,^{1,2} Riazanov V.I.³

Master student, 2nd year

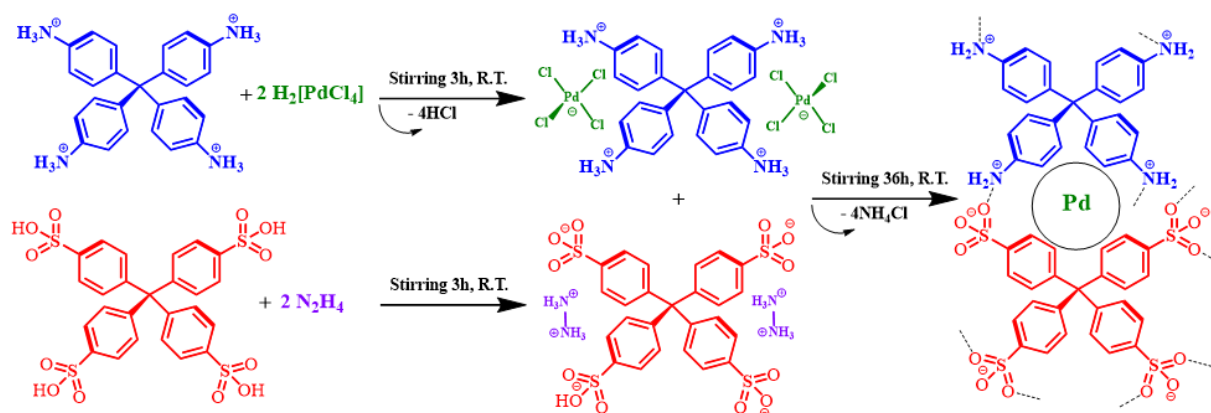
¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Materials Science, Moscow, Russia

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

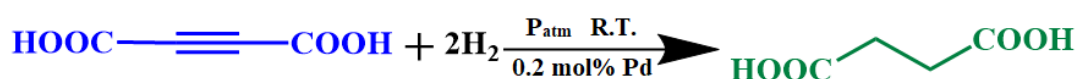
E-mail: alexandrg03@gmail.com

The size of the metal nanoparticles is inversely proportional to their catalytic performance [1]. There are several methods to promote the stabilization of metal nanoparticles to prevent self-coagulation. Herein we propose a new approach for the stabilization of small size palladium nanoparticles by encapsulating them in a charge-assisted hydrogen bonded organic framework (CAHOF) [2]. The Scheme 1 illustrates the approach. The structure of the materials was supported by elemental analysis, IR, SEM. According to SEM data the palladium nanoparticles were distributed evenly on surface of the material samples.

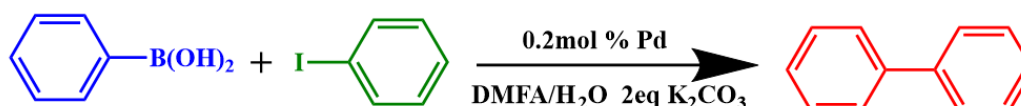


Scheme 1. The synthesis of the CAHOF stabilized palladium nanoparticles

The synthesized material proved to be a highly efficient heterogeneous catalyst of the reduction of acetylenedicarboxylic acid at room temperature (R.T.), under H₂, in water (Scheme 2) and of a Suzuki reaction at R.T. (Scheme 3). In both cases, the chemical yield of the product was quantitative.



Scheme 2. Reaction of reduction acetylenedicarboxylic acid



Scheme 3. Suzuki reaction

References

- Selina K. Kaiser, Zupeng Chen, Dario Faust Akl, Sharon Mitchell, Javier Pérez-Ramírez. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table // ACS Publication, 2020.
- Kuznetsova Svetlana A., Gak Alexander S., Nelyubina Yulia V., Larionov Vladimir A., Han Li, North Michael, Zhreb Vladimir P., Smolyakov Alexander F., Dmitrienko Artem O., Medvedev Michael G., Gerasimov Igor S., Saghyan Ashot S., Belokon Yuri N. The charge-assisted hydrogen-bonded organic framework (CAHOF) self-assembled from the conjugated acid of tetrakis(4-aminophenyl)methane and 2,6-naphthalenedisulfonate as a new class of recyclable Brønsted acid catalysts //Beilstein J. Org. Chem. (Germany), 2020, 16, 1124–1134.

**Organically modified layered perovskite-like titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$
as heterogeneous photocatalysts for hydrogen production****Kurnosenko S.A., Voitovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Zvereva I.A.***1st year PhD student**Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia**E-mail: serega.wot@mail.ru*

Overcoming many global environmental problems, caused by rapid industrial growth and the active use of traditional fuels in the XX–XXI centuries, is associated with the development of waste-free technologies and alternative energy sources including hydrogen fuel. With this regard, photocatalytic decomposition of water and water-organic media is considered as an effective and environmentally friendly approach to the hydrogen production.

One of the classes of heterogeneous photocatalysts being actively explored is represented by layered perovskite-like oxides – solid crystalline substances whose unique structure can be described as the regular alternation of negatively charged intergrowth slabs with a thickness of n corner-shared perovskite octahedra and interlayer spaces containing cations or complex cationic units [1]. The propensity of many layered perovskites for low-temperature chemical transformations involving their interlayer space makes these materials promising photocatalysts allowing one to fine-tune the required properties and having a great potential for further modification. In particular, the improvement of their photocatalytic activity is known to be carried out via cationic and anionic substitution, the creation of composites with metal cocatalysts, sensitization with dyes as well as exfoliation into perovskite nanosheets [2].

The present research focuses on a fundamentally new approach to increasing photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides – modification of their interlayer space with organic components. In particular, we have investigated the kinetics of light-driven hydrogen generation from the model aqueous solution of methanol over two series of previously synthesized n -alkylamine and n -alkoxy derivatives of titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($n = 3$). Photocatalytic measurements were carried out in accordance with a complex scheme taking into account changes in the photocatalyst concentration because of sedimentation, pH shifts and possible lamination of the samples into nanosheets. Special attention was also paid to the feasible improvement of the photocatalytic activity of the samples via their surface modification with Pt nanoparticles as a cocatalyst. All the inorganic-organic photocatalysts obtained were preliminarily characterized by a set of modern physical-chemical methods including X-ray diffraction, Raman, nuclear magnetic resonance and diffuse reflectance spectroscopy, thermogravimetry, CHN-analysis, and scanning electron microscopy.

It has been established that the organic modification of the interlayer space of the titanates is an efficient way to improve their photocatalytic activity. The rate of increase in the activity compared to that of the initial unmodified titanates turns out to be up to 117 times and additional surface platinization provides apparent quantum efficiency of more than 40%. Photocatalytic activity of the titanates and their derivatives correlates with the hydration degree of their interlayer space, which is considered a separate reaction zone in photocatalysis. Insertion of organic components substantially enhances its availability for reactants, which, probably, explains multiple increase in the activity observed.

The study was supported by the Russian Science Foundation (grants № 19-13-00184 and 20-73-00027). The authors are grateful to the Saint Petersburg State University Research Park: Centre for X-ray Diffraction Studies, Centre for Optical and Laser Materials Research, Centre for Chemical Analysis and Materials Research, Centre for Thermal Analysis and Calorimetry, Centre for Nanotechnology, Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials.

Literature

1. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions, *Chem. Mater.* 2002, №14. p. 1455–1471.
2. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions, *Russ. Chem. Rev.* 2016, №85. p. 248–279.





Role of preparation conditions in defining the final characteristics of Pt/Sibunit catalysts

Shahzad A.

Master student, 2nd year

Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

E-mail: a.shakhzad@gsu.ru

Heterogeneous catalysts based on active component Pt and carbon support Sibunit are of pivotal importance due to the high catalytic activity of platinum in various reactions [1] and Sibunit with high mechanical crushing, good abrasion strength, and a high surface area [2]. It has been found out in numerous investigations that phase compositions, particle size, and the nature of support are decisive factors for the activity and selectivity of supported catalysts [1]. These influential parameters strongly rely on the conditions of the preparation of catalysts. Therefore, an intensive approach to investigate the influence of preparations conditions on the final characteristics of Pt/Sibunit support catalysts was demanding to provide a systematic solution for the targeted applications of catalysts.

This work was aimed to define the role of preparation conditions on the formation of active component particles of Pt over Sibunit support. In order to achieve this goal, multiple sets of catalysts were synthesized by changing the preparation conditions such as pretreatment of Sibunit, platinum precursor solution composition [1], and reductants. Samples were analyzed by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), TEM (transmission electron microscopy), and BET adsorption method at each stage of preparation.

The comparison of original and pretreated Sibunit with 70% concentrated HNO₃ at room temperature was made based on the BET adsorption study that showed a significant increase in surface area and volume of pores due to etching of the surface of Sibunit. Moreover, XPS indicated the appearance of -NO₂ groups and the increase of the amount of oxygen functional groups after pretreatment of Sibunit. These additional functional groups are responsible for the surface modification and act as adsorption sites. Then Pt (IV) nitrate solution and same solution modified with TMA (tetramethylammonium hydroxide) deposited separately on original and pretreated Sibunit by wet impregnation method [1] were studied with XPS. According to XPS data, depth of Pt reduction just after precursor deposition was high in the case of using TMA modified Pt precursor solution and HNO₃ pre-treated Sibunit due to strong interaction between active component and support. It can be expected that the difference in 'active component – support' interaction defined at the preparation stage is critically important for the catalytic behavior and system stability under reaction conditions [1]. NaBH₄ and H₂ were used as reductants and all the reduced catalysts were analyzed both by XPS and TEM. It showed wide particle size distribution due to agglomeration and migration of particles in case of H₂ and uniform and narrow particle size distribution with a mean size of 2.1 nm (original) and 2.5 nm (Sibunit pretreated with HNO₃) when NaBH₄ is used with TMA modified precursor. The XPS, TEM, and BET studies of Pt/Sibunit catalysts at each varied preparation condition provide a solution to control the final characteristics such as chemical states and particle size distribution of the final catalysts.

The author is very grateful to Dr. L.M. Kovtunova for sample preparation and scientific advisor Dr. A.V. Nartova for supervision. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project AAAA-A21-121011390011-4).

References

1. Nartova A.V., Kovtunova L.M., Khudorozhkov A.K., Shefer K.I., Shterk G.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I. Influence of preparation conditions on catalytic activity and stability of platinum on alumina catalysts in methane oxidation // *Applied Catalysis A, General*. 2018. 566. p.174-175.
2. Godina L.I., Kirilin A.V., Tokarev A.V., Simakova I.L., Murzin D.Y. Sibunit-Supported Mono- and Bimetallic Catalysts Used in Aqueous- Phase Reforming of Xylitol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. 57. p.2050.





ПОДСЕКЦИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ I (СТУДЕНТЫ)

Жюри:

Розова Марина Геннадьевна, *к.х.н., доц. (председатель)*

Строганова Екатерина Андреевна, *(секретарь)*

Белоусов Юрий Александрович, *к.х.н., ст. преп.*

Верченко Валерий Юрьевич, *к.х.н., с.н.с.*

Глазунова Татьяна Юрьевна, *к.х.н., ст. преп.*

Долгих Валерий Афанасьевич, *д.х.н., в.н.с.*

Долженко Владимир Дмитриевич, *к.х.н., доц.*

Дорофеев Сергей Геннадиевич, *к.х.н., доц.*

Ерёмина Елена Алимовна, *к.х.н., доц.*

Казаков Сергей Михайлович, *к.х.н., с.н.с.*

Уточникова Валентина Владимировна, *д.х.н., с.н.с.*





Получение и характеристики германий- и висмутзамещенных молибдатов кальция

Айрбабянц Ю.А.,¹ Михайловская З.А.²

Студент, 3 курс бакалавриата

¹*Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Департамент фундаментальной и прикладной химии, Екатеринбург, Россия*

²*Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрОРАН, Екатеринбург, Россия*

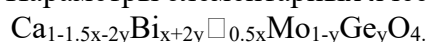
E-mail: limon0521@mail.ru

Соединения со структурой шеелита и обладают такими функциональными характеристиками, как ионная проводимость, люминесцентные свойства, диэлектрические или каталитические свойства). Поэтому данное семейство представляют большой интерес для изучения.

Сам шеелит представляет собой вольфрамат кальция CaWO_4 , а стехиометричные шеелитоподобные соединения отвечают общей формуле ABO_4 . Настоящая работа посвящена исследованию соединений на основе шеелитоподобного молибдата кальция CaMoO_4 . При введении в катионную (A^{n+}) и/или анионную (BO_4^{n-}) подрешётку замещающих ионов возможно изменить физико-химические свойства матричного соединения и добиться лучших целевых характеристик. В данной работе допирование CaMoO_4 осуществлялось висмутом и германием. Ранее было показано существование твердых растворов $\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{Mo}_{0.5x}\text{O}_4$ ($x=0..0.425$) и $\text{Ca}_{1-2y}\text{Bi}_{2y}\text{Mo}_{1-y}\text{Ge}_y\text{O}_4$ ($y=0..0.4$), в которых введение трехзарядного элемента (висмута) было реализовано путем введения и катионных вакансий (\square) и путем введения низкозарядного элемента (германия) соответственно. Целью настоящей работы настоящей работы было выявить возможности одновременной работы этих механизмов (внедрения вакансий и низкозарядного элемента в подрешетку В), поэтому объектами исследования стали сложные оксиды общей формулой $\text{Ca}_{1-1.5x-2y}\text{Bi}_{x+2y}\text{Mo}_{1-y}\text{Ge}_y\text{O}_4$.

Синтез составов $\text{Ca}_{1-1.5x-2y}\text{Bi}_{x+2y}\text{Mo}_{1-y}\text{Ge}_y\text{O}_4$ ($x=0.1-0.4$ и $y=0.05-0.1$) осуществлён по стандартной керамической технологии. Температуры отжига – 650°C (12 часов), 850°C (дважды по 24 часа). Фазовый состав контролировался с помощью РФА, после каждого отжига был проведён РФА. Рентгенограммы были обработаны и проанализированы, установлено, что все образцы кристаллизуются в матричной симметрии, однако только состав $x=0.1$ $y=0.05$ однофазен, а остальные образцы содержат незначительное количество фазы на основе $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$. Рассчитанные параметры элементарной ячейки (см. таблица 1) отличаются незначительно, что также подтверждает достижение предела области гомогенности. В дальнейшем планируется аттестация электропроводящих свойств заявленных сложных оксидов.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек для серии



Название сложного оксида	$a=b,$ $\pm 0.003 \text{ \AA}$	$c,$ $\pm 0.003 \text{ \AA}$	$V, \pm 0.05 \text{ \AA}^3$
CaMoO_4	5.225	11.431	312.09
$\text{Ca}_{0.75}\text{Bi}_{0.2}\square_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$	5.231	11.474	313.99
$\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\square_{0.1}\text{Mo}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$	5.238	11.504	315.68
$\text{Ca}_{0.45}\text{Bi}_{0.4}\square_{0.15}\text{Mo}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$	5.235	11.492	315.01
$\text{Ca}_{0.3}\text{Bi}_{0.5}\square_{0.20}\text{Mo}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$	5.235	11.490	314.92
$\text{Ca}_{0.65}\text{Bi}_{0.3}\square_{0.05}\text{Mo}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	5.225	11.487	313.72
$\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}\square_{0.1}\text{Mo}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	5.231	11.506	314.92
$\text{Ca}_{0.35}\text{Bi}_{0.5}\square_{0.15}\text{Mo}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	5.231	11.519	315.47
$\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.6}\square_{0.20}\text{Mo}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$	5.229	11.531	315.28



**Оксид галлия, легированный ниобием, в качестве сенсорного материала.****Андреев М.Д.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: andreev@inorg.chem.msu.ru

Полупроводниковые газовые сенсоры могут быть использованы для экологического контроля и обеспечения безопасности на промышленных предприятиях. Перспективным является создание распределенных сетей газовых сенсоров, позволяющих реагировать на изменения состава атмосферы.

В настоящее время их применение ограничено рядом негативных явлений, связанных со стабильностью сенсорных материалов [1]. Одним из наиболее важных факторов нестабильности является деградация свойств сенсорного материала в процессе работы сенсора из-за агрегации нанокристаллитов, которая приводит к уменьшению удельной площади поверхности и непредсказуемому изменению электропроводности чувствительного элемента. В семействе металлоксидных полупроводников n-типа известна стабильность сенсорных свойств Ga_2O_3 [2].

Оксид галлия характеризуется широкой запрещенной зоной 4.9 эВ, которая определяет его высокое сопротивление в диапазоне рабочих температур сенсоров 300–500 °С. Описано применение Ga_2O_3 в качестве высокотемпературного кислородного сенсора [2], газового сенсора при легировании его акцепторными добавками [3,4]. Подавляющее большинство работ связано с получением тонких пленок Ga_2O_3 методом магнетронного напыления и характеристикой их морфологии и сенсорных свойств.

Целью данной работы было увеличение проводимости и сенсорного отклика сенсорных материалов на основе Ga_2O_3 путём легирования его донорной примесью катиона Nb(V).

Образцы получали методом распылительного пиролиза аэрозоля в пламени. После синтеза образцы отжигались в печи в токе сухого воздуха. Были получены серии образцов, содержащие 0, 1, 2, 4 % мол. Nb, каждая серия отжигалась при температурах 500, 700, 800, 900 °С. Были исследованы фазовый состав, удельная площадь поверхности, величина ширины запрещенной зоны образцов, измерены сенсорные свойства по отношению к ацетону, CH_3OH и H_2 в концентрации 20 млн⁻¹.

Показано, что при увеличении степени легирования ширина запрещенной зоны падает, обратная зависимость наблюдается при увеличении температуры отжига. При всех температурах отжига наибольшей удельной площадью поверхности обладают образцы, содержащие 1% мол. Nb. Легирование позволяет увеличить электропроводность материалов на основе Ga_2O_3 и их сенсорный отклик по отношению к тестовым газам.

Литература

1. Korotcenkov, G. et al. (2011). Sensors and Actuators, B: Chem, 156, 527–538;
2. Fleischer, M. et al. (1992). Sensors and Actuators: B. Chem, 6(1–3), 257–261;
3. Dyndal, K. et al. (2020). Sensors (Switzerland), 20(11);
4. Wang, J. et al. (2020). Journal of Alloys and Compounds, 814.

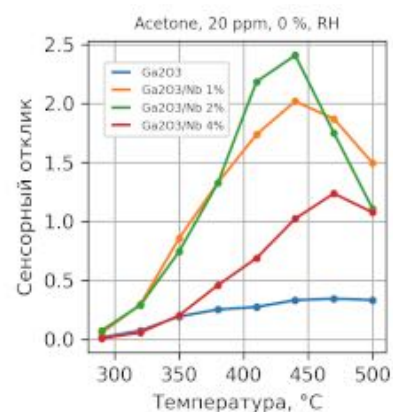


Рисунок 1: Зависимость сенсорного отклика от температуры и степени легирования для образцов, отожженных при 800 °С.



**Синтез и исследование молибдатов празеодима в области фазовой диаграммы****50 – 100 мол. % PrO_{1,83}****Бережная Т.С., Чебышев К.А.***Студент, 2 курс магистратуры**Донецкий национальный университет, химический факультет, Донецк**E-mail: novik5342@gmail.com*

В системах Ln₂O₃ – MoO₃ в последнее время найдены эффективные ионные проводники по кислороду при средних температурах. Однако, система «оксид празеодима – оксид молибдена» в настоящее время изучена недостаточно, вероятно, ввиду переменной степени окисления этого элемента. Ранее получены молибдаты Pr₂Mo₂O₉ и Pr₅Mo₃O_{16+δ}, которые обладают высокой кислород-ионной проводимостью с небольшой долей электронной составляющей. Эти соединения являются перспективными анодными материалами для среднетемпературных топливных элементов [1]. Однако, есть лишь отдельные упоминания о молибдатах с более высоким содержанием празеодима без изучения структуры и областей существования этих соединений. Поэтому, представляет интерес систематическое исследование системы Pr₆O₁₁ – MoO₃ в области фазовой диаграммы 50 – 100 мол. % PrO_{1,83}.

Методом РФА показано, что после прокаливании при 1100 °С в течение 20 ч при максимальном содержании молибдена в системе x/6Pr₆O₁₁ – MoO₃ (x=2) на дифрактограмме присутствуют фазы молибдатов Pr₂MoO₆, и Pr₅Mo₃O_{16+δ}. При увеличении содержания празеодима появляются рефлексы неописанной фазы, которую не удалось идентифицировать по базам данных PDF-2 (2007) и COD_20200729. Эта фаза существует в диапазоне концентраций x = 2,3 – 6. Исходя из диаграммы распределения фаз определена область гомогенности и примерный состав – Pr₄MoO_{9+δ}. При содержании празеодима x ≥ 4,3 на дифрактограммах обнаружены рефлексы фазы со структурой флюорита, идентифицированной как Pr₆MoO_{12+δ}.

С повышением температуры до 1200 °С происходит распад фазы Pr₄MoO_{9+δ} по предполагаемой схеме: 2Pr₄MoO_{9+δ} → Pr₂MoO₆ + Pr₆MoO_{12+δ}, и на дифрактограммах присутствуют только фазы молибдатов Pr₂MoO₆ и Pr₆MoO_{12+δ}.

Для установления кристаллической структуры соединения с составом Pr₄MoO_{9+δ} были проведены дополнительные исследования. Гомогенность образца доказана методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Элементы равномерно распределены по поверхности образца. Кристаллическая структура исследована методами порошковой рентгеновской дифракции и Фурье дифракцией нейтронов высокого разрешения. Кристаллическая структура описана в пространственной группе C_{2/m} в моноклинной сингонии. Состав соединения по данным уточнения структуры отвечает формуле Pr₃₄Mo₈O_{75+δ}. Методом валентности связи установлено, что для атомов празеодима в положении 5 и 7 сумма валентных усилий существенно превышает величину 3, что может свидетельствовать о нахождении Pr + 4 в этих положениях.

Температурная зависимость проводимости для состава Pr₄MoO_{9+δ} в обратнологарифмических координатах подчиняется уравнению Аррениуса и имеет два прямолинейных участка. В области 460 °С наблюдается скачкообразное увеличение проводимости примерно в два раза на постоянном токе и при частоте 100 kHz. Энергия активации на постоянном токе для низкотемпературного и высокотемпературного участков составляют 0,49 и 0,52 эВ, соответственно. Величина проводимости при температуре 700 °С составляет 2,17·10⁻² См/см, и в три раза выше, чем проводимость соединения Pr₅Mo₃O_{16+δ} (6,43·10⁻³ См/см с энергией активации 0,76 эВ).

Литература

1. Istomin, S. Pr₅Mo₃O_{16+δ}: A New Anode Material for Solid Oxide Fuel Cells. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018, Vol. 63. p.1291–1296.



Синтез и кристаллическая структура нового фторотрифторацетата лютеция**Болтков Е.Д.,¹ Белоусов Ю.А.,¹ Глазунова Т.Ю.,¹ Лермонтова Э.Х.²***Студент, 3 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия**E-mail: mr.boltkov@icloud.com*

В опубликованной в прошлом году работе мы сообщали о существовании изотипных фторотрифторацетатных комплексов лантанидов общей формулы $\text{Na}_2[\text{Ln}_6(\mu_3\text{-F})_8(\eta_2\text{-CF}_3\text{COO})_{12}]$, Ln = Nd, Tb и их кристаллическом строении [1]. Данные соединения были получены в среде трифторуксусной кислоты из $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ в присутствии NaF.

В настоящей работе впервые показана возможность синтеза индивидуальных фторотрифторацетатных комплексов лантанидов и изучена их кристаллическая структура. В отличие от островной структуры гетероядерных ионных комплексов [1], образуется цепочечная структура $[\text{Lu}_2(\mu_2\text{-F})(\eta_2\text{-CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{COO})$ (I). $\text{Lu}_2(\text{CO}_3)_3$ растворяли при нагревании в концентрированной 90% трифторуксусной кислоте. К полученному раствору добавляли 0,75 М водный раствор фтороводородистой кислоты при интенсивном перемешивании. Полученный раствор оставляли в эксикаторе над фосфорным ангидридом. При полном удалении растворителя удается выделить соединение I в виде кристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа.

По данным РСА соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа P -1, с параметрами элементарной ячейки $a=7.9158(19) \text{ \AA}$, $b=21.271(4) \text{ \AA}$, $c=26.307(7) \text{ \AA}$, $\alpha=84.803(11)^\circ$, $\beta=87.675(12)^\circ$, $\gamma=85.232(10)^\circ$, $V=4393.6(18) \text{ \AA}^3$, $Z=2$. Структура имеет цепочечное строение. Каждая цепь образована димерами $\text{Lu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$, связанными между собой бидентатными ионами фтора. Координационное окружение каждого атома лютеция дополняют до четырехугольной антипризмы три атома кислорода молекул воды. В структуре присутствуют некоординированные трифторацетат-анионы. Каждый сольватный анион участвует в образовании трех водородных связей с двумя атомами кислородами молекул воды, входящих в координационное окружение одного атома лютеция и с атомом кислорода молекулы воды, координированной атомом лютеция соседней цепи (рисунок 1).

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант 19-03-01059 А.

Литература

1. Болтков Е.Д. Синтез и кристаллическая структура $\text{Na}_2[\text{Nd}_6(\mu_3\text{-F})_8(\eta_2\text{-CF}_3\text{COO})_{12}]$ и $\text{Na}_2[\text{Tb}_6(\mu_3\text{-F})_8(\eta_2\text{-CF}_3\text{COO})_{12}]$. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] / Отв.ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – Электрон. текстовые дан. (1500 Мб.) – М.: МАКС Пресс, 2020.

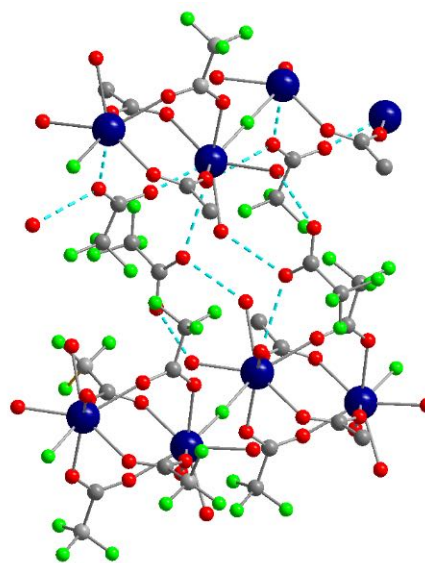


Рисунок 1. Кристаллическая структура $[\text{Lu}_2(\mu_2\text{-F})(\eta_2\text{-CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{COO})$.

Синтез и кристаллическая структура гексатрифторацетатотитаната (IV)**натрия $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{COO})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH}$** **Бузоверов М.Е.,¹ Глазунова Т.Ю.,¹ Лермонтова Э.Х.²***Студент, 3 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия**E-mail: agentneopentan@gmail.com*

Соединения титана являются биосовместимыми и поэтому могут быть использованы в медицине [1]. Изучение соединений титана с органическими лигандами и их роли в организме человека – важная практическая задача. Так, например, было установлено, что дихлорид титаноцена обладает противораковым действием [2], изучалась биологическая роль цитратных комплексов титана (III) и (IV) [1, 3]. В данной работе описывается синтез, кристаллическая структура и состав продукта разложения гексатрифторацетатотитаната (IV) натрия $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{COO})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH}$ – первого описанного с помощью метода РСА моноядерного комплекса титана (IV) и одноосновной карбоновой кислоты.

Бесцветные кристаллы продукта, крайне неустойчивого на воздухе, были получены растворением тетрахлорида титана (IV) в смеси трифторуксусная кислота – трифторуксусный ангидрид в атмосфере аргона с последующим прибавлением к

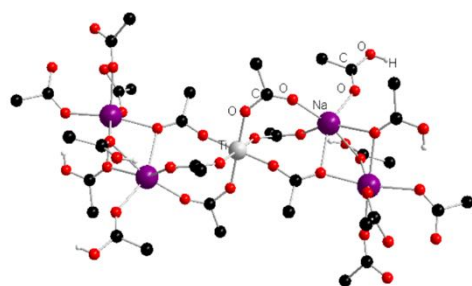


Рис.1 Фрагмент кристаллической структуры

$\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{COO})_6] \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH}$
(атомы фтора опущены).

полученному раствору трифторацетата натрия и выдерживанием полученного раствора в эксикаторе при пониженном давлении над фосфорным ангидридом. Фрагмент кристаллической структуры гексатрифторацетатотитаната (IV) натрия приведен на Рис.1. Соединение имеет структуру, состоящую из гофрированных слоев, связанных в трехмерный каркас посредством водородных связей. Внутри каждого слоя пара атомов натрия и атом титана, связанные между собой трифторацетат-ионами чередуются в шахматном порядке. Два кристаллографически независимых атома Ti

имеют искаженное октаэдрическое окружение, которое составляют шесть атомов кислорода бидентатных групп $(\text{CF}_3\text{COO})^-$. Координационное окружение атомов натрия также представляет собой искаженный октаэдр, но его составляют атомы кислорода как трифторацетат-ионов, так и нейтральных молекул трифторуксусной кислоты. Дополнительно было установлено, что при разложении в вакууме данное соединение позволяет получать сложные фториды системы $\text{TiF}_4 - \text{NaF}$.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант 19-03-01059 А.

Литература

1. Kefalas, E. T., Panagiotidis P. et al. Mononuclear Titanium(IV)–Citrate Complexes from Aqueous Solutions: pH-Specific Synthesis and Structural and Spectroscopic Studies in Relevance to Aqueous Titanium(IV)–Citrate Speciation // *Inorganic Chemistry*. 2005, №44(8). p. 2596–2605.
2. Köpf-Maier, P. Complexes of metals other than platinum as antitumour agents // *European Journal of Clinical Pharmacology*. 1994, №47(1). p. 1–16.
3. Schneider, K., Müller, A., Krahn, E. et al. The Molybdenum Nitrogenase from Wild-type *Xanthobacter autotrophicus* Exhibits Properties Reminiscent of Alternative Nitrogenases // *European Journal of Biochemistry*. 1995, №230(2). p. 666–675.

**Механизм загрузки лейцина в UiO-66 и UiO-66-NH₂****Бурачевская О.А.***Студент, 2 курс магистратуры**Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,**Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: oburachevskaya@sfedu.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) это пористые материалы с модульной структурой, имеющие большую удельную площадь поверхности [1]. МОКП можно представить как комбинацию двух компонентов, образующих трёхмерную кристаллическую структуру, - неорганических кластеров и органических молекул (линкеров) [2]. Различные комбинации этих двух компонентов позволяют получать многочисленные структуры с определёнными физическими и химическими свойствами, размерами и формой пор. МОКП применяют в таких сферах как катализ, хранение и разделение газа, утилизация отходов и др.

В настоящее время актуальной сферой применения МОКП является адресная доставка лекарств [3,4]. Для этой области применения критически важны нано-размер частиц и их химическая стабильность. МОКП UiO-66 и UiO-66-NH₂ полностью соответствуют этим критериям и могут рассматриваться как перспективные контейнеры для доставки лекарств.

В настоящей работе представлена методика синтеза UiO-66 и UiO-66-NH₂, позволяющая получить однофазные пористые материалы, состоящие из наночастиц (30-65 нм). Высокие значения ζ-потенциалом (более 40 мВ) в водной суспензии указывают на формирование стабильных коллоидных растворов. Чтобы изучить процесс загрузки лекарственного средства, в качестве модельной молекулы был использован D, L-лейцин. Используя совместные данные термогравиметрического анализа и калориметрии, инфракрасной спектроскопии и адсорбции азота, мы обнаружили, что СН₃-группы молекул лейцина ответственны за связывание с матрицей МОКП. Мы предложили образование связей между СН₃-группами и бензольными кольцами линкеров посредством СН-π-взаимодействия.

Работа поддержана Российским научным фондом (Проект № 19-73-10069).

Литература

1. Butova, V.V., et al., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization // Russian Chemical Reviews, 2016, №85(3), p. 280.
2. Tranchemontagne, D.J., et al., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev., 2009, №38(5), p. 1257-1283.
3. Della Rocca, J., D.M. Liu, and W.B. Lin, Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery // Accounts of Chemical Research, 2011, №44(10), p. 957-968.
4. Pandey, A., et al., Heterogeneous surface architected metal-organic frameworks for cancer therapy, imaging, and biosensing: A state-of-the-art review // Coordination Chemistry Reviews, 2020, 409.



**Синтез и исследование галогенидных и полигалогенидных комплексов****Bi и Pb гомопиперазина****Быков А.В., Шестимерова Т.А.**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bykov.andrey.sw@gmail.com

В настоящее время благодаря бурному развитию перовскитной фотовольтаники колоссально возрос интерес к гибридным галогенидным комплексам металлов 14 и 15 групп. Более того, помимо фотогальванических свойств, такие соединения могут обладать люминесцентными свойствами, проявлять фото- или термохромизм [1]. Огромное разнообразие анионных подструктур галогенметаллатах достигается в первую очередь за счет различного соединения октаэдров MX_6 (M – различные металлы, чаще 14-15 группы, X = Cl, Br, I) [2].

Рассматривая возможность использования катиона как темплата, мы выбрали сильное азотистое основание гомопиперазин (1,4-диазациклогептан, Hripe). Для него был ранее получен ряд йодидов: $(\text{HripeH}_2)_3\text{I}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{HripeH}_2)\text{I}(\text{I}_3)$, и $(\text{HripeH}_2)_3(\text{H}_3\text{O})\text{I}_7$ – возможных прекурсоров для синтеза йодометаллатов. На их основе изучены возможные типы связей гомопиперазина с анионами и водой. [3] В первую очередь мы исследовали соединения висмута. $(\text{HripeH}_2)_4\text{BiI}_6(\text{I}_3)(\text{I})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и термически устойчивый до 230°C $(\text{HripeH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были закристаллизованы из водных растворов йодоводородной кислоты с добавлением I_2 и без него, соответственно. Структура $(\text{HripeH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит характерные дискретные кластеры $\text{Bi}_2\text{I}_{10}^{4-}$, связанные тремя связями $\text{N-H}\cdots\text{I}$ и одной $\text{O-H}\cdots\text{I}$ с катионом-темплатом. [3] $(\text{HripeH}_2)_4\text{BiI}_6(\text{I}_3)(\text{I})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой слои $[(\text{HripeH}_2)_4(\text{I})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{4+}$, образованные водородными связями, между которыми располагаются изолированные анионы BiI_6^{3-} и I_3^- . Для обоих соединений наблюдается наличие подобных йодидам гомопиперазина слабых взаимодействий катионов с анионом Γ и водой.

Для соседнего по периоду свинца получены соединения $(\text{HripeH}_2)_4[\text{Pb}_5\text{I}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{HripeH}_2)_2\text{PbI}_5(\text{I}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установлена структура $(\text{HripeH}_2)_4[\text{Pb}_5\text{I}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащая ранее неизвестные дискретные кластеры $\text{Pb}_5\text{I}_{18}^{8-}$. Анионная подструктура другого полученного соединения $(\text{HripeH}_2)_2\text{PbI}_5(\text{I}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой зигзагообразные цепи PbI_5^{3-} , образованные имеющими общие вершины октаэдрами PbI_6 , которые сшиваются в слои катионами посредством контактов $\text{N-H}\cdots\text{I}$, аналогично соединениям висмута. При использовании брома в качестве галогена получено соединение $(\text{HripeH}_2)_2\text{BiBr}_6(\text{Br}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллическая структура которого представляет собой дискретные октаэдры BiBr_6^{3-} , встроенные в матрицу из катионов, которые связаны друг с другом через водородные связи с Br^- и H_2O . Таким образом, во всех полученных соединениях присутствуют слабые взаимодействия гомопиперазина с галогенид-анионами и водой и $\text{N-H}\cdots\text{Hal}$ контакты с галогенметаллатами, что позволяет нам утверждать о темплатном эффекте катиона в исследуемых соединениях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00280.

Литература

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to new properties // *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. Vol. 312. P. 1–21.
2. Mercier N., Louvain N., Bi W. Structural diversity and retro-crystal engineering analysis of iodometalate hybrids // *CrystEngComm*. 2009. N 5. P. 720-734.
3. Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A., Grigorieva, A.V., Wei Z., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Assembling polyiodides and iodobismuthates using a template effect of a cyclic diammonium cation and formation of a low-gap hybrid iodobismuthate with high thermal stability // *Molecules*. 2020. Vol. 25, N 12. P. 2765.



Синтез и свойства фторидных стекол, допированных катионами эрбия**Ваймугин Л.А**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияИнститут общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова,
Москва, РоссияE-mail: leonvay@rambler.ru

Функциональные оптические материалы на основе фторцирконатных стекол системы ZBLAN (ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF), активированных редкоземельными катионами, имеют значительные перспективы применения в лазерной технике, в частности, в качестве активных сред, люминесцирующих в инфракрасном диапазоне.

Проведен высокотемпературный синтез в атмосфере аргона ряда образцов с общей формулой: $58ZrF_4-(20-x)BaF_2-xBaHal_2-2LaF_3-3AlF_3-17NaF+yErF_3$, где $x = 0, 5, 10, 20$; $Hal = Cl, Br$; $y = 0, 0,3, 1, 4$.

Полученные стекла охарактеризованы методами ДТА, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.

Обнаружено, что при замещении во фторцирконатном стекле фторида бария на хлорид или бромид бария происходит смещение ИК-края пропускания в длинноволновую область. Стекло с $x=0, y=4$ обладает ИК-краем пропускания в области 7,1 мкм, в то время как стекла с $x=20, Hal=Cl, y=4$ и $x=10, Hal=Br, y=4$ - 7,7 мкм и 7,9 мкм соответственно.

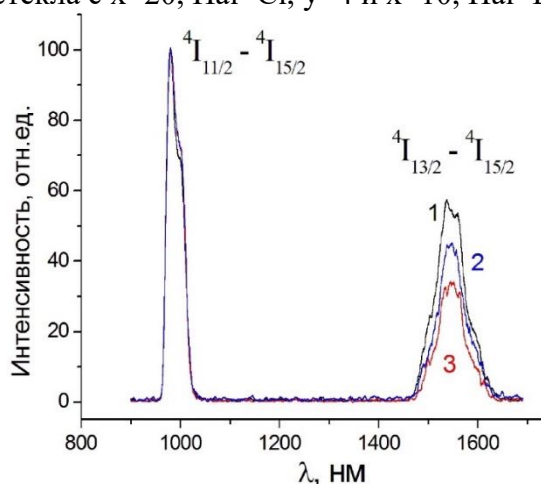


Рис.1. Спектры люминесценции иона Er^{3+} в хлор-фторцирконатных стеклах при возбуждении в области 370 нм с 4% ErF_3 : 1 – фторидное стекло, 2 -14,4 % $BaCl_2$, 3 – 20% $BaCl_2$.

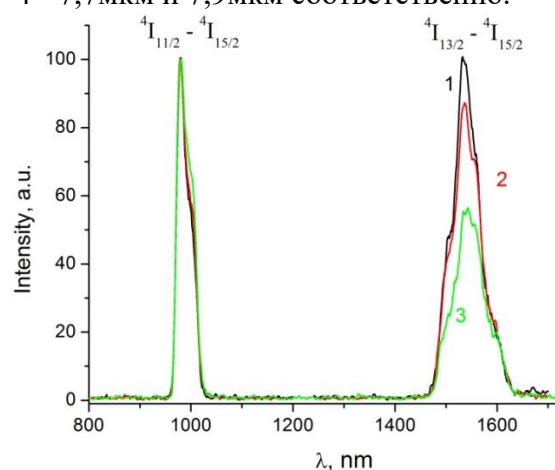


Рис.2. Спектры люминесценции иона Er^{3+} при возбуждении в области 370 нм во фторцирконатном стекле: 1 - 0,3% ErF_3 , 2 – 1% ErF_3 , 3 - 4% ErF_3 .

На основании результатов исследований сделаны следующие выводы:

- Путем модификации состава ионами хлора и брома получены устойчивые к кристаллизации хлор- и бромсодержащие стекла.
- Наибольшее смещение ИК-края пропускания в длинноволновую область характерно для образцов с $x=10, Hal=Br$.
- Получены спектры люминесценции ионов Er^{3+} во фторцирконатных и хлорсодержащих цирконатных стеклах, легированных ErF_3 , имеющие оптические переходы в ИК диапазоне.
- Определены зависимости интенсивности люминесценции ионов Er^{3+} на переходе $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ от концентрации ErF_3 и $BaCl_2$ во фторидных и фторид-хлоридных стеклах.



**Синтез и исследование ап-конверсионных нанопорошков $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$,
легированных ионами иттербия и тулия**

Вайшля Е.И.¹, Колесников И.Е.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
высшая школа физики и технологий материалов, Санкт-Петербург, Россия*

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

E-mail: lena_vai@mail.ru

Неорганические ап-конверсионные наночастицы и нанопорошки сложных оксидов, легированных ионами редкоземельных элементов (РЗИ), представляют особый интерес для использования в качестве нанотермометров и биометок [1,2]. На сегодняшний день практически отсутствуют биомаркеры, позволяющие использовать инфракрасное (ИК) возбуждение, что ограничивает возможности исследования биологических процессов на субклеточном уровне и при необходимости исследования процессов в толще биотканей. Возбуждение в ближнем ИК диапазоне спектра глубоко проникает в ткани, не вызывает появления паразитной люминесценции. Большой сдвиг по длинам волн между полосами возбуждения и ап-конверсионной люминесценции и высокая фотостабильность делают возможным отслеживание одиночных частиц и длительное зондирование. К преимуществам ап-конверсионных частиц следует также отнести длительное время жизни люминесценции по сравнению с органическими молекулами, отсутствие фототоксичности.

Целью настоящего исследования являлся синтез и изучение физико-химических и функциональных свойств наноразмерных ап-конверсионных частиц вольфрамата лютеция ($\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$), легированных ионами иттербия (Yb^{3+}) и тулия (Tm^{3+}). Для получения нанопорошков использовался модифицированный метод Печини, разработанный нашей научной группой [3]. В работе изучено влияние концентрации легирования Tm^{3+} на структурные и люминесцентные свойства образцов. Рентгенофазовый анализ и метод комбинационного рассеяния света подтвердили образование однофазных частиц $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ без каких-либо примесей. Установлено, что ионы тулия равномерно встраиваются в структуру вольфрамата вплоть до концентрации 1%. Согласно микроснимкам с растрового электронного микроскопа, полученные образцы состоят из слабоагломерированных наночастиц со средним размером около 40-80 нм. Спектры люминесценции и возбуждения всех образцов $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3: x\text{Tm}^{3+}, 10\%\text{Yb}^{3+}$ содержат полосы, характерные переходам ионов Tm^{3+} . Спектры ап-конверсии продемонстрировали интенсивную ИК линию ($^3\text{H}_4\text{--}^3\text{H}_6$), а также слабую синюю полосу $^1\text{G}_4\text{--}^3\text{H}_6$ и две красные ($^1\text{G}_4\text{--}^3\text{F}_4, ^3\text{F}_{2,3}\text{--}^3\text{F}_6$) полосы, полученные при возбуждении с длиной волны 974 нм. Оптимальная концентрация легирования Tm^{3+} оказалась равной 0,3%. Также наблюдалось изменение координат цветности с увеличением количества ионов Tm^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ 19-73-00262). Авторы выражают благодарность научному руководителю группы, доценту ВШФитМ СПбПУ Петра Великого Афанасьевой Е.В., РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Литература

1. Kuznetsov S.V. et al. // «Properties, design and applications of upconverting nanomaterials», Conference book 1st Conference and Spring School, May 23—27, 2016. Wrocław. p. 94.
2. Soukka T., Rantanen T., Kuningas K. Photon upconversion in homogeneous fluorescence based bioanalytical assays // Annals of the New York Academy of Sciences. 2008. №1130(1). p. 188-200.
3. Kolesnikov I.E. et al. Concentration series of Sm^{3+} -doped YVO_4 nanoparticles: Structural, luminescence and thermal properties // Journal of Luminescence. 2020. №219. p. 116946.



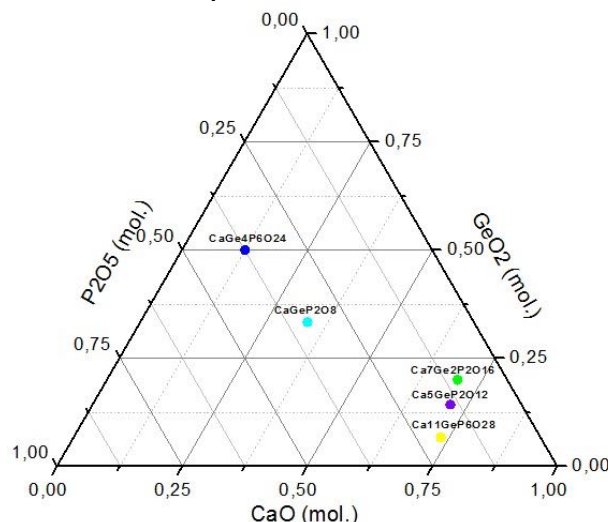
**Влияние метода синтеза на структуру и гранулометрический состав в системе****CaO-GeO₂-P₂O₅****Ветохин В.Г., Муханова Е.А.**

Студент, 2 курс магистратуры

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: slava_vetokhin@mail.ru

Согласно литературным данным, в системе CaO-GeO₂-P₂O₅ можно выделить 5 соединений, которые представлены на рис. 1.

Рисунок 1. Соединения в системе CaO-GeO₂-P₂O₅.

Данная система изучена исключительно высокотемпературными методами. Так из работы [1] известно, что CaGeP₂O₈ обнаруживает структурное сходство с явапаитом, а CaGe₄P₆O₂₄ с NASICONом. Из работы [2] известные структурные данные о соединениях системы Ca₃(PO₄)₂-Ca₂GeO₄, так Ca₅GeP₂O₁₂ обнаруживает сходство с силикокарнотитом, Ca₇Ge₂P₂O₁₆ с витлокитом, а Ca₁₁GeP₆O₂₈ с гидроксипатитом.

Целью нашей работы стало более глубокое изучение фазовых взаимоотношений в данной системе. В качестве технологий синтеза нами был выбран классический твердофазный, а также разработаны низкотемпературные – золь-гель и самораспространяющийся высокотемпературный (СВС) синтезы. Для изучения структур полученных образцов проведён рентгенофазовый анализ, а также уточнены параметры элементарных ячеек. Гранулометрическое распределение получено на основании рентгенограмм, с помощью программного обеспечения GSD [3].

Выяснено, что метод получения коррелирует с размером частиц, так наименьшие частицы получаются в синтезах в растворах, а именно в СВС методе, самые крупные в твердофазном синтезе. Первичные структурные данные позволяют сделать вывод о стабилизации структурного типа витлокита при медленной скорости процесса в твердофазном синтезе и о стабилизации структуры гидроксипатита при синтезе в растворах.

Литература

1. Popa K., Wallez G., Bregiroux D., Loiseau P. MGe(PO₄)₂ (M=Ca, Sr, Ba): Crystal structure, phase transitions and thermal expansion // Journal of Solid State Chemistry. 2011. № 10(184). P. 2629–2634.
2. Ширвинская А.К., Бондарь И.А. Фазовые равновесия в системе Ca₂GeO₄-Ca₃(PO₄)₂ // Неорганические Материалы. 1978. С. 2026–2032.
3. Pielaszek R. FW 1/5/4/5 M method for determination of the grain size distribution from powder diffraction line profile // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 382, № 1–2. P. 128–132.



Синтез, кристаллическое строение и свойства нитратометаллатов пиридиния
Воробьева А.А.¹, Болталин А.И.¹, Данилович И.Л.², Васильев А.Н.², Тафеенко
В.А.¹, Троянов С.И.¹, Морозов И.В.¹

Студентка, 4 курс специалитета

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

¹химический факультет, ²физический факультет

E-mail: vorobyova.anna9@gmail.com

Нитратные комплексы d-металлов обладают самобытным кристаллическим строением и проявляют ряд интересных свойств, среди которых следует отметить способность катионов d-металлов, связанных мостиковыми NO₃- группами, к сверхобменному взаимодействию, благодаря которому в нитратах могут реализоваться интересные варианты магнитного упорядочения или фрустрированные состояния. В данной работе мы представляем результаты исследования новых анионных нитратных комплексов - нитратометаллатов пиридиния: $\text{PyH}_n[\text{TM}(\text{NO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_l]$, где TM – d-металл.

На первом этапе исследования было изучено взаимодействие нитрата пиридиния с избытком HNO₃ при выдерживании в эксикаторе над P₂O₅. В этих условиях впервые был получен кислый нитрат пиридиния $[(\text{PyH})_2(\text{NO}_3)][\text{H}_2(\text{NO}_3)_3]$ (I), представляющий собой жидкость (T_{кр}=14±1°C). Согласно результатам РСА кристаллическая структура I состоит из плоских катионов $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdots\text{O}(\text{NO})\text{O}\cdots\text{H}\text{-NC}_5\text{H}_5]^+$ и анионов $[\text{NO}_2\text{O}\text{-H}\cdots\text{O}(\text{NO})\text{O}\cdots\text{H}\text{-ONO}_2]^-$ с ранее неизвестной конфигурацией (рис. 1а).

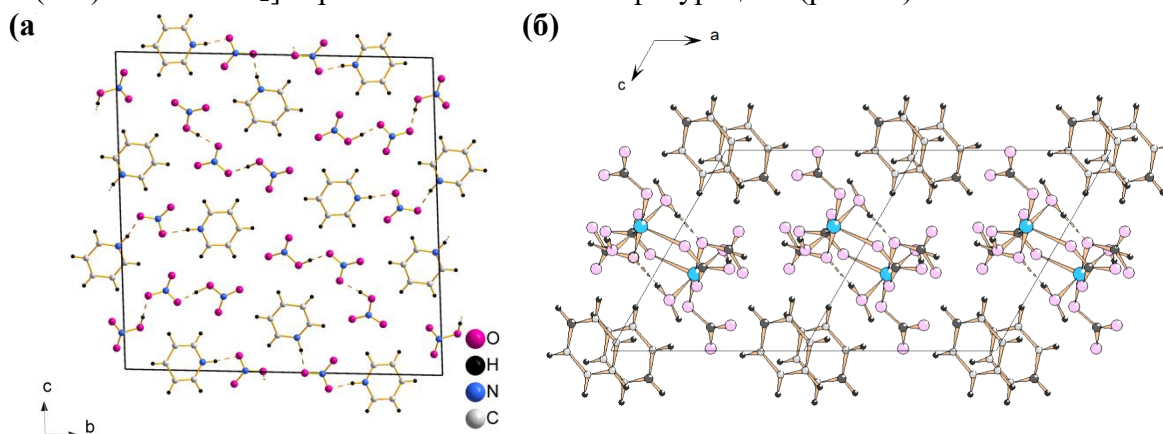


Рис. 1. (а) Проекция элементарной ячейки I вдоль оси a; (б) упаковка катионов и анионов в структуре II (проекция вдоль оси b).

Далее были проведены эксперименты по получению нитратометаллатов пиридиния кристаллизацией из азотнокислых растворов. В результате были впервые получены изоструктурные соединения $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (II) и $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (III). Согласно данным РСА кристаллическая структура II и III состоит из катионов пиридиния $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$ и анионов $[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, (M = Cu, Co), в которых координационные полиэдры для центральных атомов несколько различаются: тетрагональная пирамида $[\text{CuO}_5]$ в II и искаженный октаэдр $[\text{CoO}_6]$ в III.

Анионы $[\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ посредством водородных связей O-H...O объединены в димеры (рис. 1 б), в которых может наблюдаться сверхобменное взаимодействие аналогично $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [1]. Действительно, измерение T-зависимости магнитной восприимчивости для II подтвердило наличие обменного взаимодействия при T ~ 5 K, в то время как соединение III вплоть до температуры 3 K остаётся парамагнитным.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант №19-03-01059 А.

Литература

1. J. C. Bonner, S. A. Friedberg, H. Kobayashi, D. L. Meier, and H. W. J. Blöte. Alternating linear-chain antiferromagnetism in copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Rev. B 27, 1983, 248.

**Сегнетоэлектрики на основе витлокитоподобных соединений****Галлямов Э.М., Барышникова О.В.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: e.m.gallyamov@gmail.com*

Витлокитоподобные соединения интересны своими сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, нелинейно-оптическими и ион-проводящими свойствами, проявляющимися в рамках одного состава.

Многие витлокитоподобные соединения на основе фосфата кальция были предметом многочисленных исследований и уже детально изучены. Менее исследованным остаётся значительный класс соединений, изоструктурных β -фосфату кальция, в которых фосфор заменен на ванадий, а кальций - на стронций [1,2]. При этом для получения именно витлокитоподобных соединений дополнительно реализуют частичное замещение полутора стронциевых позиций на трёхвалентный катион, чаще всего, на редкоземельный элемент (например, Lu, как в настоящей работе), но также возможно замещение и на катион из ряда: Bi, In, Cr, Sc.

В настоящей работе исследованы системы на основе сложных ванадатов стронция с дополнительным внедрением лютеция в сочетании с небольшими варьируемыми количествами свинца. При замещении только лютецием, удалось достичь однофазных образцов, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа. Увеличение содержания катиона-заместителя Pb^{2+} привело к образованию второй фазы в образце и ее пропорциональному увеличению. Для однофазного образца ($x = 0$) проведено уточнение структуры по методу Ле Бейля ($a = 11.18 \text{ \AA}$, $c = 39.65 \text{ \AA}$) и заселения катионных позиций по методу Ритвельда (позиция M4 вакантна) (пр.гр. R3c). Результаты коррелируют с известными литературными данными для аналогичных систем [1,2]. Полученные образцы сложных ванадатов стронция с лютецием или лютецием и свинцом в качестве катионов-заместителей продемонстрировали выраженные нелинейно-оптические свойства, что было детектировано измерением сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ) при комнатной температуре. Действительно, величина сигнала ГВГ относительно кварцевого эталона $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ составила 15-17 единиц. Наличие ненулевого сигнала ГВГ подтверждает правильность выбора пространственной группы R3c, т.е. образцы обладают нецентросимметричной структурой. Продемонстрированное сочетание возможности синтеза однофазных образцов с их выраженными нелинейно-оптическими свойствами показывает перспективность дальнейшего всестороннего исследования данных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00929.

Литература

1. Belik A.A. et al. New noncentrosymmetric vanadates $\text{Sr}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ (R = Tm, Yb, and Lu): Synthesis, structure analysis, and characterization // Chem. Mater., 2005, v. 17(1), pp. 122–129.
2. Belik A.A. et al. Phase transitions in Sr-containing phosphates and vanadates with β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related structures // Solid State Ionics, 2004, v. 172(1-4), pp. 533–537.



**Синтез и структура йодовисмутатов п-фенилендиамина и его производных****Голубев Н.А., Шестимерова Т.А.**

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nikgol98@yandex.ru

Последнее время достаточно много внимания в научном сообществе привлекают галогенидные комплексы постпереходных металлов. Такое внимание было вызвано в основном открытием перовскитной фотовольтаики на основе МАПИ, за которым последовал поиск новых lead-free соединений для этой сферы. Галогенидные металлов IV-V групп могут быть интересны также с точки зрения люминесцентных свойств и с точки зрения структурного разнообразия.

В нашей работе основным катионом стал п-фенилендиамин, такой выбор обусловлен тем, что это соединение, во-первых, имеет жесткую структуру за счет сопряженной системы, а, во-вторых, наличие двух аминогрупп открывает широкие возможности для формирования межмолекулярных взаимодействий. В этой работе мы, изменяя строение катиона, пытаемся понять принципы формирования структуры.

Из литературы известно, что при растворении навески, состоящей из BiI_3 и п-фенилендиамина в разбавленной HI можно получить безводный биядерный комплекс $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]$ и его тетрагидрат, нам удалось синтезировать гексагидрат этого комплекса - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Bi}_2\text{I}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все 3 образца имеют очень похожую структуру, катион связывается с биядерными анионами посредством водородных связей, анионы связаны между собой слабыми I...I взаимодействиями. Соединение аналогичного состава и с очень близкой структурой было получено при использовании сурьмы вместо висмута - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Sb}_2\text{I}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Стоит обратить внимание на факт, что в такой системе получен только гексагидрат, что, возможно, связано с размерным фактором.

При преобразованиях катиона, создающих стерические препятствия для формирования водородных связей, мы наблюдаем формирование цепей BiI_4^- . Такие цепи были получены при «блокировании» одной из аминогрупп - использовании N,N-диметил-п-фенилендиамина в качестве катиона - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)][\text{BiI}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при использовании аминопиридинов, а также при *in situ* преобразовании п-фенилендиамина в основание Шиффа в процессе использования ацетона в качестве растворителя - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN}(\text{CH}_3)_2)_2][\text{BiI}_4]$. При включении избытка йода в исходную навеску нам удалось получить соединение с аналогичными цепями BiI_4^- , сшитыми в трехмерный каркас мостиковыми молекулами йода посредством слабых I-I взаимодействий - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2][\text{BiI}_4](\text{I}_2)$.

В качестве источника катиона $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)]^{2+}$ был использован хлорид N,N-диметил-п-фенилендиамина, в связи с чем стало возможным включение атомов Cl в формирующуюся структуру, причем хлор не занимает позиции йода, распределяясь статистически, а находится в строго определенных позициях - $[\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{Cl}\}[\text{BiI}_6]$. Анионы $[\text{BiI}_6]$ в новом комплексе связаны между собой в цепи посредством взаимодействий I...I, в катионной части Cl соединены водородными связями с $\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\}^{2+}$, формируя двумерную подструктуру.

При добавлении CuI в навеску, содержащую BiI_3 и п-фенилендиамин был получен новый комплекс с тетраядерным анионом - $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Bi}_4\text{I}_{18}]$, роль CuI в формировании этого соединения пока не установлена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-03-00280).





Моделирование кинетики затухания люминесценции в смешаннометаллических комплексах тербия и европия с 1-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4-дифтор-1,3-бутандионом

Гончаренко В.Е.

Студентка, 5 курс специалитета

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

E-mail: victo.goncharenko@gmail.com

Смешанометаллические комплексы лантанидов представляют собой сравнительно новый круг объектов, интересных с практической точки зрения. Они могут применяться в качестве люминофоров с настраиваемыми цветовыми координатами, источников белого света, люминесцентных термометров и химических сенсоров. Работа перечисленных материалов определяется эффективностью и кинетическими параметрами переноса энергии возбуждения в системе лиганд-лантанид¹-лантанид², причем эффективность переноса энергии с одного иона лантанида на другой существенно зависит от расстояния между атомами металлов в структуре.

В настоящей работе синтезирована серия смешанометаллических комплексов $[(Ln^1_x Ln^{2}_{1-x} L_3(H_2O)_2)]$, где $Ln^1, Ln^2 = Eu, Tb, Gd$, а $L = 1-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4-дифтор-1,3-бутандион$. Небольшое расстояние между атомами лантанидов в структуре и вид кинетических зависимостей затухания люминесценции свидетельствует о наличии переноса энергии возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+} . Для учета переноса энергии при теоретическом описании кинетических кривых была разработана и использована модель одностороннего переноса энергии, что привело к высокому качеству описания экспериментальных данных.

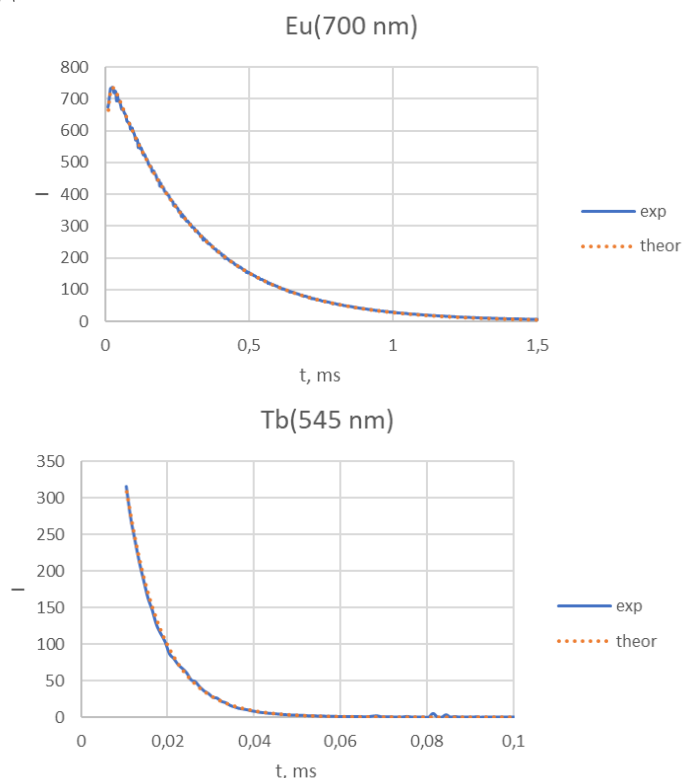


Рис. 1, 2. Соответствие разработанной теоретической модели экспериментальным данным затухания люминесценции на примере комплекса $[Eu_{0.25}Tb_{0.75}L_3(H_2O)_2]$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проект





Структурные предпосылки к проявлению ионообменных свойств в микропористых цирконосиликатах

Гридин Д.М.¹, Кобелева Е.А.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹ Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

² Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: к.г.-м.н. Аксенов С.М. (ФИЦ КНЦ РАН)

E-mail: master.sudbi@yandex.ru

Природные и синтетические цирконосиликаты зачастую обладают микропористым строением, что делает их перспективными материалами в качестве катализаторов (аналогов титаносиликатов), сорбентов и ионообменников [1–2]. Их кристаллические структуры образованы преимущественно изолированными ZrO_6 -октаэдрами, объединенными тетраэдрическими силикатными анионами островного, кольцевого, цепочечного, ленточного, слоистого и каркасного типов [3], а их общая формула цирконосиликатов может быть записана в виде $\{Zr_m[Si_nO_{3m+2n}]\}^{-2m}$. Топологические особенности структур 94 цирконосиликатов (60 минералов и 34 синтетических фаз) были ранее проанализированы на основе координационных последовательностей $\{N_k\}$, что позволило выделить кластеры-прекурсоры [4,5].

В настоящей работе используя программу ToposPro [6] нами проанализированы смешанные *MT*-каркасы в структурах цирконосиликатов с последующим выделением в них натуральных тайлингов (комплиментарно-связанных полициклических кластеров [7]), которые образованы не только Si-, но также и Zr-катионами. Структурная сложность каркасов рассчитана на основе количества структурной информации, приходящейся на один атом (I_G), а также общего количества информации в расчете на приведенную элементарную ячейку ($I_{G,total}$) [8].

Данный подход позволил выделить различные топологические типы в структурах цирконосиликатов, а также установить наиболее встречаемые типа натуральных тайлингов, что послужило основанием для дальнейшего анализа и анализа возможных путей миграции ионов.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю Аксенову С.М. (ФИЦ КНЦ РАН). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-77-10065.

Литература

1. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 227.
2. Rocha J., Lin Z. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 173.
3. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. // Z. Kristallogr. 2008. V. 223. P. 98.
4. Ilyushin G.D., Blatov V.A. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. P. 198.
5. Илюшин Г.Д. // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 215.
6. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
7. Blatov V.A., O'Keeffe M., Proserpio D.M. // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 44.
8. Krivovichev S.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654.



Контролируемая ковалентная модификация поверхности Mo₁₃₂ кремнийорганическими молекулами.

Деникаев А.Д., Гржегоржевский К.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н.

Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: andrejdenikaev@gmail.com

Гигантские полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой перспективную неорганическую платформу для создания гибридных материалов, в том числе, гетерогенных катализаторов для задачи тонкого органического синтеза. Нами впервые контролируемо проведена ковалентная модификация ПОМ Кеплерата Mo₁₃₂ молекулами 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС). Такая модификация, принципиальная возможность которой была показана нами ранее [1], позволяет терминировать поверхность ПОМ аминогруппами, пригодными для реализации стратегии постфункционализации, в рамках которой возможно создание прочных конъюгатов ПОМ с органическими молекулами различной природы (фотосенсибилизаторы, гидрофобные фрагменты, хиральные индукторы и др.).

Нами установлено, что степень модификации ПОМ может быть настроена посредством контроля стехиометрического состава смеси Mo₁₃₂:АПТМС, степени протонированности Кеплерата и наличия органических катионов (тетраэтиламмоний бромида - ТЕАВ). Отдельно стоит отметить важность обмена аквалигандов на метокси-группы при добавлении метанола, который необходим для полного протекания процесса модификации. Полученные образцы ПОМ-АПТМС были охарактеризованы методами ИК и КР-спектроскопии, РФЭС, элементного анализа (Mo, Si – таб. 1) и сканирующей электронной микроскопии. Согласно комплексному анализу данных были определены реакционные центры на поверхности Mo₁₃₂, которые ответственны за взаимодействие с АПТМС – это димолибденовые мостики {Mo₂}.

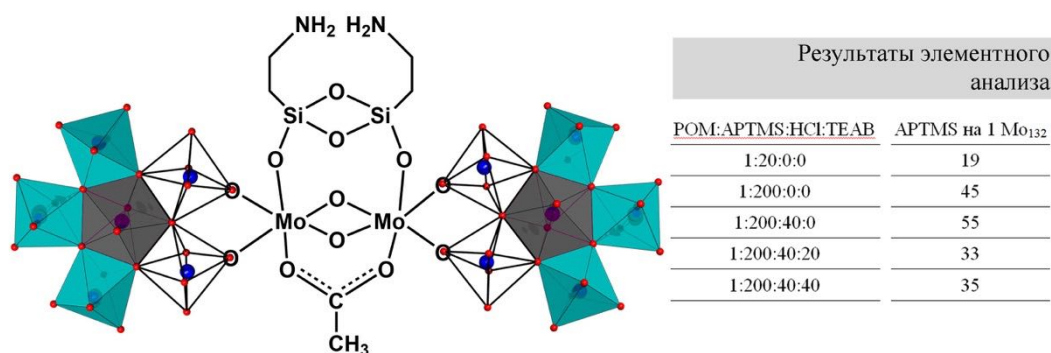


Рисунок 1. Предполагаемая структура димолибденовых мостиков после модификации и результаты РФЭС.

Таблица 1. Влияние соотношения реагентов на соотношение АРТМС на 1 кластер

Разработанная методика модификации позволяет использовать нанокластерный ПОМ Mo₁₃₂ как универсальную неорганическую платформу для декорирования гибридных материалов с широким спектром целевых свойств, в частности материалы, функциональные характеристики которых сопряжены с протеканием процессов фотоиндуцированного переноса заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-73-00177.

Литература

1. Grzhegorzhevskii K. V et al. Prerequisites and prospects for the development of novel systems based on the Keplerate type polyoxomolybdates for the controlled release of drugs and fluorescent molecules // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69, № 4. P. 804–814.

**Адаптация катодного материала на основе купрата празеодима для среднетемпературных ТОТЭ****Добровольский Ю.О.¹, Лысков Н.В.², Мазо Г.Н.¹***Студент, 3 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Москва, Россия*²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: burstvine@gmail.com*

В настоящее время одним из высокоэффективных и экологически чистых источников энергии считаются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), работающие при температуре 800-1000°C. Снижение рабочей температуры до среднетемпературного интервала 500-750°C позволит уменьшить деградацию электродных материалов и повысить стабильность электрохимических характеристик таких устройств, что увеличит ресурс их работы, однако переход к новым условиям эксплуатации требует внедрения новых катодных материалов.

В данной работе в качестве перспективного катодного материала ТОТЭ рассмотрен купрат празеодима Pr_2CuO_4 (PCO) [1, 2]. Для сравнительного исследования электрохимических характеристик ТОТЭ с его участием были приготовлены топливные ячейки электролит-несущей конструкции состава Ni-YSZ/YSZ/катод. Толщина мембраны твердого электролита $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) составляла около 500 мкм. Для повышения электрохимической производительности топливной ячейки катодный слой формировали различными способами: а) с добавлением в PCO рисового крахмала для создания пористой микроструктуры; б) при варьировании толщины катодного слоя; в) при замене однофазного PCO на композитный состав $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (PCO-GDC = 60/40 мас. %). Электродные слои наносили на мембрану электролита методом трафаретной печати. Исследование вольтамперных и мощностных характеристик единичных ячеек ТОТЭ проводили с помощью электрохимической ячейки ProboStat NORECS (Норвегия) в интервале температур 500-900°C. В качестве окислителя использовался воздух, топливом являлся увлажненный водород.

Результаты исследования характеристик полученных топливных ячеек показали, что добавление порообразователя и увеличение толщины электродного слоя улучшают их мощностные характеристики, а использование композитного состава значительно увеличивает удельную мощность (до ~200 мВт/см² при 900°C). Проведенные ресурсные испытания в течение 20 часов показали стабильность электрохимических характеристик исследованных образцов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использованных методов модификации катода для улучшения эффективности работы ТОТЭ в интервале средних температур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-08-00454.

Литература

1. Lyskov N.V., Kaluzhskikh M.S., Leonova L.S., Mazo G.N., Istomin S.Ya., Antipov E.V. Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4 cathode for IT-SOFC // Int. J. Hydrog. 2012, №23(37), p. 18357-18364.

2. Лысков Н.В., Колчина Л.М., Галин М.З., Мазо Г.Н. Оптимизация состава композитных катодных материалов на основе купрата празеодима для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // Электрохимия. 2015, №5(51), с. 520-528.



**Синтез Zr-содержащих цеолитов ВЕА методом парофазной кристаллизации.***Дубцова А.П.¹, Андриако Е.П.^{1,2}**Студентка, 2 курс специалитета**¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,
Москва, Россия**E-mail: anastrishin@mail.ru*

Среди цеолитов ключевую роль играет широкопористый высококремнистый цеолит со структурой ВЕА. Данный цеолит обладает системой широких пор и двумя типами 12-членных каналов: диаметром 0,76 x 0,64 нм и 0,55 x 0,55 нм, что снижает диффузионные ограничения в катализе, характерные для узкопористых цеолитов.

Цеолит ВЕА, как и многие другие, способен к изоморфному замещению атомов кремния на атомы других металлов, в частности, на атомы Zr, что значительно расширяет области его применения. В цеолите Zr-ВЕА различают два типа центров: «закрытые» центры, связанные с четырьмя атомами кремния структуры цеолита через кислородные мостики, и «открытые» центры, содержащие Zr-ОН группу.

В настоящее время основным способом получения цеолитов является гидротермальная кристаллизация (ГТК). В ходе такого синтеза реагенты расходуются неэффективно и, как следствие, образуется большое количество отходов. К тому же, описываемые в литературе синтезы Zr-ВЕА требуют длительной кристаллизации в автоклаве, в среднем от 25 до 30 суток. Относительно недавно был разработан новый способ синтеза цеолитов: парофазная кристаллизация (ПФК), в ходе которой сухой гель и вода в автоклаве физически разделены. Вода, добавленная на дно автоклава, конденсируется в пар и затем участвует в зародышеобразовании и росте кристаллов цеолита за счет адсорбции на внешней и внутренней поверхности сухого геля. Zr-ВЕА, до настоящего момента, парофазным способом получен не был.

В данной работе получен фазовоочищенный высококристаллический цеолит Zr-ВЕА, с достаточно высокой степенью встраиваемости циркония. Размер кристаллов составляет 2-3 мкм. Показано, что оптимальная остаточная влажность геля-прекурсора должна составлять 30-35%, что благоприятно для формирования идеальных («закрытых») центров, образующихся в ходе синтеза из «открытых».

Поскольку образцы Zr-ВЕА ранее не синтезировали методом ПФК, данный цеолит, для сравнения, получили и классическим методом ГТК. Zr-ВЕА, полученный ГТК, имеет значительно больший размер кристаллов (4 мкм). Предположительно, данный эффект может быть связан с методом получения цеолита. При ПФК система более концентрированная, чем при ГТК. Это создает больше центров и зародышей кристаллизации, что и приводит к уменьшению размера кристаллов.

Спектры ИК-спектроскопии адсорбированного СО были разложены на составляющие полосы в области колебаний СО 2200-2100 см⁻¹, что позволило по площади каждой полосы оценить, как изменяется количество «открытых» и «закрытых» центров. У образца, полученного методом ПФК наблюдается большее содержание как «открытых» центров (площадь соответствующей полосы 0,70 см⁻¹), так и количество «закрытых» центров (0,92 см⁻¹), чем у цеолита, полученного методом ГТК, у которого площадь полосы «открытых» и «закрытых» центров составляет 0,25 см⁻¹ и 0,51 см⁻¹, соответственно. Это указывает на более эффективное встраивание циркония в цеолит. Также было исследовано влияние различных источников кремния: тетраэтоксисилана (ТЕОС) и диоксида кремния (SiO₂) на встраивание циркония, и установлено, что предпочтительным источником кремния является SiO₂, который при прочих равных условиях обеспечивает большую встраиваемость циркония, чем ТЕОС (0,75 см⁻¹ закрытых центров и 0,98 см⁻¹ открытых центров против 0,40 см⁻¹ и 0,12 см⁻¹ соответственно).





Синтез наночастиц серебра путём восстановления ионов серебра цитратом натрия и экстрактом цикория

Евдокимова И.А., Шестаков М.В.

Студент, 1 курс магистратуры

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Инженерно-физический институт биомедицины, Москва, Россия

E-mail: evdokimovairina98@yandex.ru

Традиционными методами синтеза наночастиц серебра являются методы Ли-Мейзеля, СВЧ-синтез, термическое разложение и т.п [1]. Указанные методы имеют ряд таких недостатков как необходимость проведения дополнительной очистки продуктов синтеза и необходимость использования различных поверхностно-активных веществ для предотвращения агломерации наночастиц в растворах. Методы “зеленой химии” лишены упомянутых недостатков, т.к. в них используются только безвредные для живых организмов реактивы [2, 3]. Это делает перспективным использование методов “зеленой химии” для синтеза наночастиц и их применения в различных антибактериальных препаратах [4].

В настоящей работе был осуществлен синтез наночастиц серебра путём восстановления ионов серебра из водного раствора нитрата серебра. В качестве восстановителя были использованы цитрат натрия и экстракт цикория. Полученные наночастицы были охарактеризованы при помощи методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и видимой-инфракрасной спектроскопии. Исследование СЭМ показало, что при использовании цитрата натрия получаются наночастицы сферической формы с размерами от нескольких до десятков нанометров. В случае использования в качестве восстановителя экстракта цикория наряду с наночастицами сферической формы были получены наночастицы кубической формы. Размеры наночастиц сферической формы достигают нескольких десятков нанометров, а размеры кубических наночастиц составляют сотни нанометров. Видимая-инфракрасная спектроскопия показала, что наночастицы синтезированные обоими методами имеют максимум поглощения около 410 - 440 нм. Данное значение является типичным для наночастиц серебра, полученных цитратным методом [5]. Мы полагаем, что полученные наночастицы могут быть перспективны для создания различных антибактериальных медицинских препаратов.

Литература

1. García-Barrasa J., López-de-Luzuriaga, Monge M., Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biochemical applications. // *Centr. Eur. J. Chem.* 2011, № 9. P. 7-19.
2. Hemmati S., Rashtiani A., Zangeneh M.M., Mohammadi P., Zangeneh A., Veisi H., Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using Fritillaria flower extract and their antibacterial activity against some human pathogens // *Polyhedron.* 2019, № 158. P. 8-14.
3. Rolima W.R., Pelegrino M.T., de Araújo Lima B., Ferraz L.S., Costa F.N., Bernardes J.S., Rodrigues T., Brocchi M., Seabra A.B., Green tea extract mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles: Characterization, cytotoxicity evaluation and antibacterial activity // *Appl. Surf. Science* 2019, № 463 p. 66-74.
4. Kędziora A., Speruda M., Krzyżewska E., Rybka J., Łukowiak A., Bugła-Płoskońska G. Similarities and Differences between Silver Ions and Silver in Nanoforms as Antibacterial Agents // *Int. J. Mol. Sci.* 2018, № 19. P. 444.
5. Lee P.C., Meisel D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols // *J. Phys. Chem.* 1982, № 86. P. 3391 – 3395.

Благодарности

Авторы благодарны Российскому научному фонду (проект № 19-72-30012) за финансовую поддержку исследования.



**Комплексы Mn(II) и Zn(II) с 5-(4-хлорфенил)тетразолом и полипиридинами как потенциальные цитостатики: синтез, характеристика и цитотоксичность *in vitro***Ермакова Е.А.,^{1,2,3} Еремина Ю.А.^{2,3}

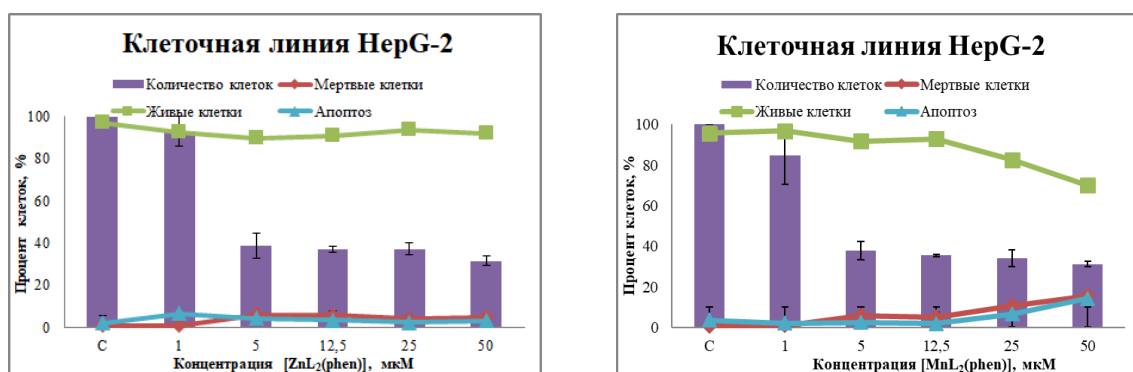
Студентка, 4 курс специалитета

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Факультет естественных наук, Новосибирск, Россия²Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия³Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ ФТМ, Новосибирск, РоссияE-mail: ermakova2299@gmail.com

Дизайн эффективных противоопухолевых препаратов, обладающих малым количеством побочных эффектов, является одной из основных проблем медицинской химии. Все чаще именно координационные соединения привлекают к себе внимание как перспективные препараты для диагностики и лечения опухолевых заболеваний. В литературе имеются сведения о комплексных соединениях Cu(II) с полипиридиновыми лигандами, обладающих высокой цитотоксической активностью по отношению к раковым клеткам человека [1]. Ранее нами была получена серия комплексов Cu(II), Mn(II) и Co(II) с 5-фенилтетразолом и полипиридиновыми лигандами. Для изучения закономерности влияния структуры лиганда на цитотоксическую активность комплексов было выбрано производное тетразола – 5-(4-хлорфенил)тетразол (HL).

Путем взаимодействия водных растворов ацетатов металлов с этанольными растворами лигандов получены соединения $[ZnL_2(phen/dmphen/dmbipy)]$, $[ZnL_2(bipy)] \cdot 0,5H_2O$, $[MnL_2(phen)]$ и $[MnL_2(bipy)] \cdot 3H_2O$, где phen – 1,10-фенантролин, dmphen – 4,7-диметил-1,10-фенантролин, bipy – 2,2'-бипиридин, dmbipy – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин. При синтезе комплексов использовали соотношение $M^{2+}: HL : \text{полипиридин} = 1 : 2 : 1$. Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ТГА и ИК-спектроскопии.

Исследование цитотоксической активности полученных комплексных соединений, а также исходных лигандов и ацетатов марганца(II) и цинка(II), проводилось на клеточной линии HepG-2 (гепатоцеллюлярная карцинома) с использованием прибора IN Cell Analyzer 2200. Незначительный цитотоксический эффект после 48 часов инкубации наблюдается для всех комплексов марганца(II) при концентрациях > 25 мкМ, в то время как комплексы цинка(II) проявляют выраженную цитостатическую активность (рис. 1).

Рис. 1. Эффект воздействия комплексов $[ZnL_2(phen)]$ (слева) и $[MnL_2(phen)]$ (справа).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №20-73-10207).

Литература

1. L. Ruiz-Azuara, E.M. Bravo-Gomez: Copper compounds in cancer chemotherapy // Curr. Med. Chem. 2010, №17. p. 3606–3615.





**Диметилформамидные и карбамидные комплексы галогенидов цинка –
соединения с перспективными электрическими свойствами**

Ефимова Н.А.,¹ Давыдова М.Н.,¹ Савинкина Е.В.,¹ Караваяев И.А.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: natalia.efimova.26@gmail.com

Координационные соединения галогенидов цинка с амидными лигандами представляют значительный интерес при получении различных нанокompозитных материалов, поскольку, имея тетраэдрическую конфигурацию, они обладают достаточно высоким значением дипольного момента [1-3].

В работе представлен синтез координационных соединений галогенидов цинка с такими амидными лигандами как карбамид (Ur) и диметилформамид. Исходные кристаллогидраты галогенидов цинка были получены путем растворения металлического цинка в соответствующих галогеноводородных кислотах с последующей кристаллизацией. Диметилформамидные комплексы получали путем растворения навесок кристаллогидратов галогенидов цинка в чистом диметилформамиде при мольном соотношении компонентов 1:2. Полученные растворы упаривали на водяной бане при 40–45°C до начала кристаллизации. Карбамидные комплексы цинка получали из водных растворов путем смешивания навесок кристаллогидратов галогенидов цинка с мочевиной при мольном соотношении компонентов 1:2. Спустя 14–20 дней наблюдали формирование бесцветных кристаллов.

Состав и индивидуальность полученных карбамидных и диметилформамидных комплексов установили с использованием элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА. Содержание катионов цинка определяли комплексонометрическим титрованием. Во всех полученных комплексах реализуется соотношение цинк: лиганд = 1:2. Все представленные комплексы относятся к комплексам молекулярного типа, в котором координационное число комплексообразователя равно 4: $[Zn(Ur)_2Hal_2]$ и $[Zn(ДМФА)_2Hal_2]$. Имея тетраэдрическую конфигурацию, такие комплексы способны обладать достаточно высокой величиной дипольного момента, что важно при создании нанокompозитных материалов с высокими электрическими свойствами.

Литература

1. Фурманова Н.Г. Кристаллическая структура йодида кадмия с карбамидом $CdI_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$ // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 3. С. 467-470.
2. Фурманова Н.Г. Кристаллическая структура комплекса иодида цинка с карбамидом $ZnI_2 \cdot CO(NH_2)_2$. Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 58-62.
3. Furmanova N.G. Crystal structure of the zinc chloride complex with carbamide, $ZnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$. Crystallography Reports. 1998. V. 43. № 2. P. 234-236.



**Создание нанокompозита на основе инкапсулированного гемина в****ZIF-8 и нанотрубки из диоксида титана****Ефимова С.А., Виноградов А.В.***Студент, 1 курс магистратуры**Национальный исследовательский университет ИТМО,
химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: efimova@scamt-itmo.ru*

Регенерация тканей *in situ* – одна из основных задач функционального материаловедения, направленная на восстановление функциональных и анатомических свойств после травматических, инфекционных или дегенеративных заболеваний. Новые терапевтические подходы включают в себя использование передовых медицинских устройств для контролируемой доставки биоактивных молекул или факторов роста в повреждённую зону. [1] В работе рассматривается альтернативный метод локализации биокомпонентов для восстановления структурной целостности покровов.

Данный подход включает в себя изготовление нанотрубок, состоящих из диоксида титана и способных самоупорядочиваться на титановых подложках путем электрохимического анодирования. Они легко могут быть интегрированы в текущую технологию титановых имплантатов, имея улучшенную биоактивность, механику и поверхностную модификацию по сравнению с обычными аналогами. [2] Допирование нанотрубок ионами Er^{3+} позволяет получить ап-конверсионные свойства (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ с максимумом около 520 нм, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ с максимумом 550 нм и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ с максимумом 670 нм) при облучении ИК-светом. Проникающая способность ИК-лучей выше по сравнению с УФ-лучами [3], что даёт возможность использовать нанокompозит в различных очаговых точках организма. Применение процесса преобразования электромагнитного излучения с повышением энергетического уровня системы оптимизирует фотокаталитические характеристики традиционных УФ-активных фотокатализаторов. УФ-излучение провоцирует генерацию протонов за счёт того, что фотоиндуцированные "дырки" сначала достигают молекул воды и взаимодействуют с ними. [4] Используемый для инкапсуляции фактора роста цеолитный имидазольный каркас (ZIF-8) способен разлагаться в кислой среде, что делает его привлекательным для адресной доставки биоактивных компонентов с целью инкапсулирования, транспортировки и селективного pH-зависимого высвобождения. Выделение в биологическую среду гемина при разрушении металлорганического каркаса приводит к делению и размножению живых клеток, а также к их дальнейшей пролиферации.

В работе показан синтез нанокompозита и выполнен анализ экспериментальных результатов с целью установления зависимости параметр – структура – свойство. В перспективе планируется оценить воспроизводимость полученных данных и биосовместимость материалов. Данный фундаментальный научный проект имеет большое значение для применений титановых костных имплантов в медицине.

Литература

1. Sharsheeva, A., Iglin, V. A., Nesterov, P. V., Kuchur, O. A., Garifullina, E., Hey-Hawkins, E., Ulasevich, S. A., Skorb, E. V., Vinogradov, A. V., Morozov, M. I. Light-controllable systems based on TiO_2 -ZIF-8 composites for targeted drug release: Communicating with tumour cells // *Journal of Materials Chemistry B*. 2019, №7(43). p. 6810–6821.
2. Nah, Y. C., Paramasivam, I., Schmuki, P. Doped TiO_2 and TiO_2 nanotubes: Synthesis and applications // *ChemPhysChem*. 2010, №11(13). p. 2698–2713.
3. Wu, S., Butt, H.-J. Near-infrared photochemistry at interfaces based on upconverting nanoparticles // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017, №19. p. 23585–23596.
4. Roslyakov, I. V., Napolskii, K. S., Stolyarov, V. S., Karpov, E. E., Ivashev, A. V., Surtaev, V. N. A Thin-Film Platform for Chemical Gas Sensors // *Russian Microelectronics*. 2018, №47(4). p. 226–233.



**Синтез и исследование молибдатов празеодима $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ модифицированных ванадием, ниобием и танталом****Заболотный А.А., Чебышев К.А., Селикова Н.И., Пасечник Л.В.***Студент, 3 курс бакалавриата**Донецкий национальный университет, химический факультет, Донецк
zabolotniy24032001@mail.ru*

Молибдаты РЗЭ со структурой флюорита обладают значительной электронно-ионной проводимостью, что открывает возможность их использования в качестве анодных материалов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). В частности, к таким соединениям относится молибдат празеодима $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($0 < \delta \leq 0.5$), обладающий искаженной флюоритоподобной структурой (пр. гр. $Pn-3n$, $a \approx 2a_{\text{fluorite}} \approx 11\text{Å}$). Однако, величина электронной проводимости данного молибдата недостаточна для практического применения. Для увеличения электронной составляющей возможно модифицирование исходного соединения. Компенсация заряда при изоморфном замещении молибдена на ион с меньшим зарядом может происходить как с удалением части кислорода из структуры и образованием вакансий на его месте, что приводит к снижению общей проводимости, так и с ростом общей проводимости за счет увеличения количества празеодима в степени окисления + 4. Следовательно, перспективным направлением является синтез и исследование молибдатов празеодима модифицированных ванадием, ниобием и танталом.

Твердые растворы $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) получены твердофазным методом синтеза. Для синтеза были использованы предварительно просушенные оксиды исходных элементов и ванадат аммония. Гомогенизированные навески были прокалены при 500°C в течение 20 часов для связывания молибденового ангидрида. Конечная температура синтеза составила 1100°C .

Методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при температуре 1100°C для системы $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{V}_x\text{O}_{16+\delta}$ однофазные образцы с кубической структурой $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ получены в диапазоне до $x=1$. Дальнейшее увеличение содержания ванадия приводит к появлению рефлексов примесной фазы ванадата празеодима PrVO_4 . При увеличении содержания ванадия до $x=1$ параметр ячейки линейно уменьшается согласно правилу Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов.

Для системы с ниобием область существования однофазных образцов составляет $x=1.2$. Увеличение содержания ниобия в системе приводит к появлению рефлексов примесных фаз оксида ниобия Nb_2O_5 и ниобата празеодима Pr_3NbO_7 . При введении ниобия в систему наблюдается значительное уменьшение параметра элементарной ячейки до $x=0,7$. При дальнейшем увеличении содержания ниобия параметр ячейки не изменяется, что может свидетельствовать об окончании замещения в данной системе.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при температуре 1100°C для системы $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{16+\delta}$ однофазные образцы с кубической структурой $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ получены в диапазоне до $x=0.5$. Увеличение содержания тантала в системе приводит к уменьшению содержания кубической флюоритоподобной фазы, и приводит к появлению рефлексов фаз молибдата празеодима Pr_2MoO_6 и танталата празеодима Pr_3TaO_7 . При введении тантала в систему до $x=0,1$ параметр элементарной ячейки увеличивается. При дальнейшем повышении содержания тантала до $x=1$ параметр ячейки существенно не изменяется. Вероятно, размерный фактор компенсирует влияние кислородной стехиометрии, поэтому параметр элементарной ячейки не изменяется.

В ходе работы были установлены пределы изоморфного гетеровалентного замещения молибдена на ванадий, ниобий и тантал в системах $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$. Определены параметры элементарной ячейки. Установлен механизм изоморфного гетеровалентного замещения в изученных системах. В системе $\text{Pr}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{16+\delta}$ исследованы электрофизические свойства.



Низкоразмерные субгалогениды и халькогенгалогениды висмута типа**Заверткина М.В.¹, Строганова Е.А.^{1,2}, Кузнецов А.Н.^{1,2}***Студент, 2 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*²*Институт общей и неорганической химии имени**Н.С. Курнакова, 19991, Москва, Россия**E-mail: maria.zavertkina.00@mail.ru*

Большим интересом у исследователей в области квантового материаловедения пользуются богатые металлом соединения на основе висмута в связи с открытием у них топологических свойств. Уникальные электронно-транспортные свойства данных материалов делают их потенциально важными как для исследования фундаментальных научных вопросов, так и для создания мультифункциональных приборов и квантовых компьютеров. Необычные топологические состояния открыты для Bi_4I_4 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и ряда смешанных халькогенидов висмута. Настоящая работа посвящена синтезу соединений типа $\text{Bi}_4\text{Br}_x\text{I}_{4-x}$, $\text{Bi}_2\text{TeBr}_{1-x}\text{I}_x$, $\text{Bi}_3\text{TeBr}_{1-x}\text{I}_x$, чьи топологические свойства потенциально возможны, но изучены не в полной мере [1]. Для синтеза образцов использовался метод твердофазного ампульного синтеза, усовершенствованный посредством помола реагентов в шаровой мельнице [2]. По результатам рентгенофазового анализа образцы состава $\text{Bi}_4\text{Br}_{1.5}\text{I}_{2.5}$, $\text{Bi}_4\text{Br}_{2.5}\text{I}_{1.5}$ являются однофазными. Методом химического транспорта выращены кристаллы Bi_4Br_4 и Bi_6Br_7 , подтвержден их состав с помощью локального рентгеноспектрального анализа, также для последнего соединения была переуточнена структура по данным монокристаллической рентгеновской дифракции и дано новое описание анионной подрешетки (Рис. 1).

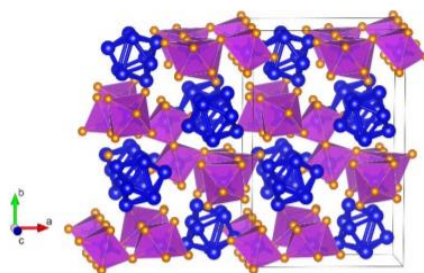


Рис. 2. Кристаллическая структура Bi_6Br_7 (атомы висмута показаны синим) [3].

Для смешанных бромйодидов висмута произведен теоретический расчет зонной структуры, согласно которому все соединения являются полупроводниками с нелинейной зависимостью ширины запрещенной зоны от степени замещенности йода на бром. Уменьшение ширины запрещенной зоны для всех соединений примерно до одного значения при учете спин-орбитальных взаимодействий косвенно указывает на их потенциальные топологические свойства.

Литература

1. Pisoni, A., Gaal, R., Zeugner, A., Falkowski, V., Isaeva, A., Huppertz, H., Autes, G., Yazyev, O. V., Forro, L. Pressure effect and superconductivity in $\beta\text{-Bi}_4\text{I}_4$ topological insulator. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2017. № 95.

2. Alexander Weiz, Mai Lê Anh, Martin Kaiser, Bertold Rasche, Thomas Herrmannsdörfer, Thomas Doert and Michael Ruck. Optimized Synthesis of the Bismuth Subiodides Bi_mI_4 ($m = 4, 14, 16, 18$) and the Electronic Properties of Bi_{14}I_4 and Bi_{18}I_4 . // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. №47. p. 5609-5615.

3. Stroganova E.A., Troyanov S.I., Morozov I.V., Kuznetsov A.N. Bismuth Polycations Revisited: Alternative Synthesis and Electronic Structure of Bi_6Br_7 , and Bonding in Main-Group Polyatomic Ions from a Direct Space Perspective. // *Crystals.* 2020. №10. p. 940.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-43-04129).



Исследование фазового состава, термической стабильности и транспортных свойств мембран на основе полисурьмяной кислоты

Зарипов А.А., Пажельцев В.В.

Студент, 3 курс бакалавриата

Института химии Санкт-Петербургского Государственного Университета,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: artemzaripov@bk.ru

Разработка новых мембранных материалов для электрохимических источников тока является серьезной научной проблемой, связанной с устойчивым переходом к водородной энергетике, а также созданию автономных источников энергии. Одним из перспективных протонных проводников для низкотемпературных твердотопливных элементов является полисурьмяная кислота (ПСК) $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, где $n = 3-6$. Таким образом, целью данной работы стало изучение фазового состава, термической стабильности и транспортных свойств мембран на основе ПСК.

Кристаллическая ПСК плохо прессуется, что делает невозможным создание из нее прочных мембран. Эта проблема была решена использованием инертного связующего (фторопласт Ф-26) на стадии прессования мембран. Мембраны получали методом холодного прессования (гидравлический пресс Mega KMG-50A). Для изготовления мембран брали порошки ПСК и связующего фторопласта. Фторопласт растворяли в небольшом количестве ацетона, смешивали с порошком ПСК в массовом соотношении 90:10 и 80:20, и далее смесь прессовали в цилиндрической форме (выдержка 10 минут при давлении 10 тонн/см²). Полученные мембраны имели диаметр 30 мм и толщину 5 мм. Мембраны комплексно исследовали следующими методами: синхронный термический анализ (СТА, дериватограф MOM-3 Q-1500 D), рентгенофазовый и терморентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр SHIMADZU XRD-6000, термо-РФА, исследовательский комплекс на базе дифрактометра Rigaku «Ultima IV»), сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ (СЭМ и EDX, микроскоп Hitachi S-3400N), гидростатическое взвешивание (весы RADWAG с/хс с приставкой для определения плотности твердых тел и жидкостей), потенциометрия (рН-метр HANNA HI2002-02 серии edge).

С помощью СТА, РФА и термо-РФА было показано, что порошок ПСК термически стабилен вплоть до 350 °С, добавление фторопласта незначительно снижает термостабильность - вплоть до 300 °С. До этой температуры (при температурах около 60 °С) начинается дегидратация чистой ПСК. Добавление фторопласта сдвигает начало дегидратации до 100 °С. С помощью СЭМ и EDX было показано, что связующее в мембране не полностью покрывает зерна ПСК и не нарушает контакт между ними, необходимого для транспорта протона через мембрану. С помощью потенциометрии были измерены коэффициенты диффузии и самодиффузии протона через мембрану ($6,04 \times 10^{-5}$ и $1,46 \times 10^{-6}$ см²/с соответственно), которые близки к таковым в воде. Данные гидростатического взвешивания показали, что плотность мембран ниже теоретической и составляет 77.6%, что может свидетельствовать о наличии закрытых пор в мембране.

Благодарности. Исследования СЭМ, EDX, термо-РФА проведены с использованием оборудования ресурсных центров «Геомодель» и «РДМИ» Научного парка СПбГУ. Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов МК-3798.2021.1.3.



**Новые смешаннолигандные формиаттриазолдикарбоксилаты самария, гадолиния и тербия: синтез, структура и люминесцентные свойства****Иванова А.А., Белоусов Ю.А., Лунёв А.М.***Студент, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: rusitur2@gmail.com*

Люминесценция комплексных соединений (КС) лантаноидов с органическими лигандами широко изучается в связи с использованием их в качестве лазерных и OLED материалов, а также для целей анализа, для создания сенсорных материалов, защиты банкнот и ценных бумаг. Большинство работ по люминесцирующим КС редкоземельных элементов с органическими лигандами посвящено β -дикетонатам и ароматическим карбоксилатам лантаноидов. КС лантаноидов с гетероциклическими карбоновыми кислотами существенно менее изучены. В то же время, эти соединения обладают хорошими поглощающими свойствами, а также фото- и термической стабильностью. Благодаря наличию в составе лиганда-хромофора, эффективно поглощающего энергию возбуждения, удастся увеличить квантовый выход люминесценции комплексного соединения. Для создания хорошо люминесцирующих КС РЗЭ требуется минимизация числа ОН-, СН- и NH-связей в молекулах комплекса, способствующих эффективному тушению люминесценции ионов РЗЭ. Указанным условиям отвечают некоторые азолполикарбоновые кислоты, например, 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая кислота (H_3TDA). Депротонированный ион TDA^{3-} не содержит СН-, NH- и ОН-группы, вызывающие тушение люминесценции.

Ранее в нашей лаборатории была описана структура триазолдикарбоксилатов европия и гадолиния, полученных в аналогичных условиях [1], где, благодаря замене растворителя на смесь ДМФ-вода удалось избавиться от внутрисферных молекул воды, вызывающих колебательное тушение люминесценции Eu^{3+} . Благодаря разбавлению КС тяжелым парамагнитным ионом Gd^{3+} подавляется концентрационное тушение.

В данной работе синтезированы и охарактеризованы две серии смешаннометаллических комплексов самария и гадолиния, а также самария и тербия с 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой: $\{(NMe_2H_2)(Sm_{1-x}Gd_x)(TDA)(HCOO)\}$; $\{(NMe_2H_2)(Sm_{1-x}Tb_x)(TDA)(HCOO)\}$. Данные комплексы были получены путем взаимодействия нитратов РЗЭ с H_3TDA в автоклаве при 170 °С и при мольном соотношении лиганда к сумме РЗЭ 1:1, вода:ДМФ 1:1 в присутствии NaOH.

Были зарегистрированы спектры люминесценции и возбуждения данных соединений. В спектрах люминесценции Sm-Gd серии проявляются полосы перехода ионов Sm^{3+} , в то время как для серии Sm-Tb проявляются как полосы Sm^{3+} , так и полосы Tb^{3+} . С помощью РФА подтверждена однофазность и изоструктурность соединений ранее полученным в лаборатории комплексам европия и гадолиния.

Литература

1. Белоусов Ю.А., Гончаренко В.Е., Лунев А.М., Сидорук А.В., Беззубов С.И., Тайдаков И.В. // Координационная химия. 2020. Т.46.





Изучение реакций комплексообразования меконовой кислоты

Иващенко Л.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

Кубанский государственный университет,

факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: chemical000brains@gmail.com

Биокоординационная химия – динамичное направление развития исследований на стыке фундаментальных естественных наук. Ионы биометаллов Ирвинга-Уильямса, входящие в состав металлоферментов, определяют направление многих химических превращений в организме. Такие биолиганды как (гидрокси)- моно- и дикарбоновые кислоты ряда γ -пирона по причине наличия нескольких координационно-активных групп, способных различно связываться с ионами биометаллов при физиологических значениях pH , входят в состав ненаркотического синтетического анальгетического средства, которое используется при лечении болевого синдрома различной этиологии [2].

В литературе прошлых лет (начало XX века) встречаются упоминания о выделенных соединениях меконовой (3-гидрокси-4*H*-пиран-4-он-2,6-дикарбоновой) кислоты с ионами щелочно-земельных металлов и некоторыми ионами *d*-металлов: Ag^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} , однако в данных работах, как правило, отсутствуют данные о составе и структуре получаемых комплексов. В работе [3] было показано существование комплексных соединений состава $[Ln(Мес)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (где $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho$ и Y , а $H_3Мес$ – меконовая кислота) и $[Ln(НМес)(H_2Мес)(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ (где $Ln = La, Pr, Nd$ и Sm).

Нами была получена и охарактеризована физико-химическими методами серия координационных соединений брутто-формулы $[Ln(НМес)(H_2O)] \cdot nH_2O$ (где $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ и Yb , а $n = 0-4$) и $[Fe(НМес)_6] \cdot H_2O$ с целью использования комплексов лантаноидов в качестве контрастных веществ для люминесцентных меток, а комплекс с ионом железа (III) – как индикатор для определения меконовой кислоты [1].

При рассмотрении вопроса избирательной координации ионов металлов показано, что гидроксильная (С-3) и карбонильная (С-4) группы в соседних положениях гетероцикла способны хелатировать ионы металлов, тогда как карбоксильные группы в α -положении к атому кислорода пиранового кольца обычно координируют катионы ионными связями. Установлено, что хелатные комплексы лантаноидов нерастворимы и осаждаются из водного и смешанных растворителей в нейтральной и слабокислой среде. В то же время меконат железа (III) обладает аномально высокой растворимостью и имеет характерную ярко-красную окраску в растворе, что используется при качественном определении подобных структурно близких биолигандов (коеновой, койевой и др. кислот).

Для выяснения природы данного различия в настоящее время проводятся дополнительные исследования.

Литература

1. Иващенко Л.И., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. / Связывание ионов Fe^{3+} 3-гидрокси-4*H*-оксопиран-2,6-дикарбоновой кислотой в водных растворах и физико-химический анализ полученного полимерного комплекса // Сборник тезисов докладов XVII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», 10-13 сентября 2020 г. Кр-р., 2020. С. 175-176. – 390 с.
2. Шурыгин А.Я. Препарат бализ.– Кр-р; КубГУ. 2001. – 416 с.
3. Koppikar, D. K., & Sundararajan, S. Complexes of rare-earth metals with meconic acid. Monatshefte Für Chemie, V. 112(2), P. 167–173 (1981).





Влияние 2D структуры слоистых алюмосиликатов на интеркаляцию наноразмерных катионов

Казаков О.А., Когогин Е.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Казань, Россия

E-mail: kazakob19@mail.ru

Наноразмерные слоистые материалы являются весьма востребованными в силу своих уникальных свойств и возможности их дальнейшей модификации. Для их успешного использования в качестве дисперсных наполнителей полимерных матриц разработан ряд методов, позволяющих отдельным частицам быть равномерно распределенными в объеме полимера. Сложнее дело обстоит в отношении наноразмерных композиционных материалов, получаемых за счет внедрения меньших по размеру фрагментов в пространство между слоями. Одними из таких композиционных материалов являются пилларные структуры. Если в качестве предшественника слоистых материалов используются слоистые алюмосиликаты, то такие материалы называются пилларные слоистые алюмосиликаты. В целом, это микро-мезопористые материалы, получаемые путем внедрения в межслоевое пространство олигодерных комплексных катионов металлов, выступающих в качестве «подпорок» слоев и определяющих формирование стабильной текстуры [1]. Область их применения – сорбенты и гетерогенные катализаторы.

Кажущаяся простота концепции пилларных материалов со временем привела к появлению значительного количества методик и приемов их получения (условия старения, органокомплексные соединения, гидротермальная, ультразвуковая, микроволновая обработки, преадсорбция органических соединений и др.), но в целом получить материал, характеризующийся базальными расстояниями более 2 нм и площадью удельной поверхности более 300 м²/г (в подавляющем большинстве случаев), не удается.

В данной работе было оценено влияние протяженной структуры слоистых алюмосиликатов на процесс интеркаляции и пилларирования олигомерными катионами железа. Предшественниками для синтеза Fe пилларных алюмосиликатов послужили образцы бентонитовой глины, полученные при различных режимах воздействия в планетарной мельнице. В качестве основных физико-химических методов характеристики образцов были использованы метод рентгеновской порошковой дифракции и низкотемпературной адсорбции азота. Было показано, что значительная протяженность слоев монтмориллонита оказывает значительное влияние на эффективность внедрения наноразмерных катионов в межслоевое пространство. Показано, что, несмотря на сильную аморфизацию порошка монтмориллонита при измельчении в мельнице, оставшаяся диспергированная его компонента почти в два раза более эффективна по отношению к процессам интеркаляции.

Авторы выражают благодарность за научные консультации доц. к.г.-м.н. Шиинкареву А.А., асс. Старшиновой В.Л., асп. Горелышевой В.Е.

Литература

1. Bergaya F. Pillared clays and clay minerals / F. Bergaya, A. Aouad, T. Mandalia // Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2013. – P. 393-421.





Химический синтез наночастиц Fe_3O_4 на поверхности гексагонального нитрида бора h-BN

Калинина В.В., Конопацкий А.С., Штанский Д.В.

Студент, 2 курс магистратуры

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия

E-mail: vladakalinina98@gmail.com

Наночастицы оксида железа находят всё большее применение в таких областях как: катализ (утилизация углекислого газа), медицина (таргетная доставка лекарств, магниторезонансная томография) и хранение данных [1]. Наиболее эффективным образом наночастицы оксида железа могут быть применены в качестве компонента гетерогенных наноструктурных материалов. Это позволяет обеспечить частицам высокую стабильность в условиях повышенных температур и агрессивных сред. Одной из наиболее перспективных подложек для диспергирования наночастиц на основе оксида железа является гексагональный нитрид бора (h-BN). Наноразмерные порошки h-BN обладают высокой устойчивостью к окислению, сохраняя высокие значения удельной поверхности. В рамках данной работы наночастицы оксида железа были получены на поверхности наноструктурного h-BN методом химического синтеза в сложных спиртах, а также в изолированном состоянии, без подложки. Свойства полученных материалов были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

В качестве среды синтеза использовали этиленгликоль. В заданном объеме среды синтеза путем ультразвуковой обработки равномерно распределяли частицы наноразмерного порошка h-BN. Проводили нагрев среды синтеза до $165\text{ }^\circ\text{C}$ и добавляли последовательно заданное количество раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaOH . Осуществляли выдержку в течение 3 мин при заданной температуре и производили отмывку осадка в дистиллированной воде. Таким образом были получены образцы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$ и Fe_3O_4 .

Согласно полученным результатам РФА наночастицы оксида железа представлены фазой магнетита Fe_3O_4 . Средний размер частиц Fe_3O_4 не претерпел заметных изменений независимо от способа их синтеза: на поверхности h-BN, либо в свободном объеме. Согласно полученным электронным изображениям наночастицы Fe_3O_4 равномерно распределены по поверхности h-BN. Результаты энергодисперсионного анализа показали, что концентрация железа в гетерогенном материале составила около 4 ат. %. Согласно результатам РФС химическое состояние поверхности h-BN не изменилось в результате проведения синтеза наночастиц Fe_3O_4 .

Таким образом была показана перспективность применения h-BN в качестве подложки для формирования гетерогенных наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$ для их дальнейшего применения в области медицины и катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (соглашение № 20-79-10286).

Литература

1. Reddy, A. V. B., Yusop, Z., Jaafar, J., Reddy, Y. V. M., Aris, A. B., Majid, Z. A., ... Madhavi, G. Recent progress on Fe-based nanoparticles: Synthesis, properties, characterization and environmental applications // Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(3). 2016. С. 3537–3553. doi:10.1016/j.jece.2016.07.035.



**Керамика с гигантской коэрцитивной силой на основе
гексаферрита стронция-кальция****Карпов М.А.¹, Горбачев Е.А.^{1,2}, Трусов Л.А.¹, Васильев А.В.¹, Алябьева Л.Н.³,
Горшунов Б.П.³, Казин П.Е.¹***Студент, 6 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*³*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский
университет), 141701, Москва, Россия.**E-mail: maksim.carpov2010@yandex.ru*

В качестве функциональных материалов ферриты, как правило, используются в виде керамики, однако получение высококоэрцитивной керамики на основе ферритов сильно ограничено. Для получения керамики требуются высокие температуры термообработки, что приводит, как правило, к росту зёрен и переходу материала в полидоменное состояние, что сильно снижает коэрцитивную силу. Указанную проблему можно решить, если использовать в качестве прекурсора однодоменный гексаферриты с большим критическим диаметром домена. В предыдущих работах нашей научной группы были получены однодоменные частицы состава $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 4 - 5.5$), проявляющие коэрцитивные силы выше 20 кЭ и поглощение в терагерцовом диапазоне частот за счёт эффекта ферромагнитного резонанса [1, 2].

В настоящей работе был проведен синтез керамики на основе гексаферрита стронция-кальция с высокой степенью замещения железа на алюминий состава $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 4$). Коэрцитивная сила полученных образцов в несколько раз превысила показатели промышленных ферритовых магнитов и составила более 20 кЭ. С увеличением температуры спекания до 1400 °С коэрцитивная сила керамики незначительно понижалась до 18 кЭ, а выше 1425 °С падала практически до 0 кЭ, что связано с частичным разложением гексаферрита на магнитомягкую фазу магнетита Fe_3O_4 , и появлению полидоменных частиц. Согласно данным терагерцовой спектроскопии, керамика проявляет эффект естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), на частотах 160 – 280 ГГц. В зависимости от температуры спекания частота ЕФМР также медленно растёт, однако при 1350 °С она меняется скачком с 160 до 200 ГГц, что по всей видимости связано с появлением анизотропного иона Fe^{2+} в высоких температурах отжига.

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- 1) Впервые была разработана методика получения керамики на основе однодоменных частиц гексаферритов М-типа;
- 2) Впервые была получена ферритовая керамика с коэрцитивной силой выше 10 кЭ;
- 3) Впервые был зафиксирован аномальный рост монокристаллических зёрен субмиллиметрового размера на основе гексаферрита с высоким содержанием алюминия;
- 5) Был обнаружен новый эффект скачка частоты естественного ферромагнитного резонанса при спекании магнитной керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-02-00887.

Литература

1. E. A. Gorbachev et al., “Hexaferrite materials displaying ultra-high coercivity and sub-terahertz ferromagnetic resonance frequencies,” Mater. Today, 2020.
2. L. A. Trusov et al., “Ca-Al double-substituted strontium hexaferrites with giant coercivity,” Chem. Commun., vol. 54, no. 5, 2017.



Синтез свинцового апатита и исследование его структуры

Кастюк М.Р.

Студент, 2 курс бакалавриата

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск, Россия

E-mail: mashakastuk@gmail.com

Апатиты на основе свинца представляют интерес в связи с их акустооптическими свойствами, высокими оптическими качествами, нерастворимостью в воде и легким ростом кристаллов [1]. Важное место среди них занимает $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$.

Целью настоящей работы является синтез и выращивание кристалла данного соединения.

Для соединения $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ получены данные о его структуре [2], оптических [1] свойствах, но мало данных о его термодинамических свойствах. При этом в имеющихся работах не содержится информации об условиях получения и, в частности, о материале тигля, хотя более современные исследования показывают, что расплавы таких оксидов, как PbO и Bi_2O_3 , например, довольно агрессивны ко многим материалам и способны их частично растворять в себе, что приводит к искажению информации о свойствах получаемого соединения. Одним из наиболее стойких материалов для подобного рода соединений является платина, поэтому синтез и выращивание предпочтительнее проводить в платиновых тиглях.

Соединение $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ получали твердофазным синтезом из исходных веществ PbO , GeO_2 и V_2O_5 чистотой «ос.ч», стехиометрическую смесь которых последовательно отжигали в муфельной печи в интервале температур 773-1073 К с обязательным промежуточным перетирированием и прессованием образца.

Контроль фазового состава синтезированного апатита проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD, PANalytical, Нидерланды) и прибора дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) фирмы Netzsch Jupiter 449С в платиновых тиглях.

Данные о структуре, составе и температуре плавления (1178 К), полученные рентгенофазовым анализом и кривой ДСК, были сравнены с ранними исследованиями [3]. Сравнение подтвердило структуру соединения.

Судя по характеру пика и отсутствию изменения массы образца, плавление соединения происходит конгруэнтно, без его разложения.

Далее был выращен кристалл по методу Чохральского в платиновом тигле при температуре порядка 1123 К в течение 24 часов. Срез под микроскопом полученного образца представлен на рисунке 1.

Из рисунка видно, что кристалл имеет тригональную структуру и представляет собой крупноблочный поликристалл.

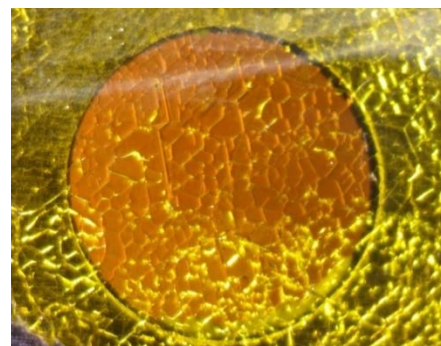


Рисунок 1. Кристалл $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ под микроскопом.

Литература

1. Yano T., Nabeta Y., Watanabe A. A New Crystal $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ for Acousto-Optic Device Applications // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. № 12. P. 570–571.
2. Anachkova E., Gospodinov M., Svestarov P. et al. Raman Study of $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ crystals // J. Mol. Struct. 1990. V. 219. P. 31–36
3. Argyle, J.F., Dilatometric and X-Ray Data for Lead Compounds, II / J.F. Argyle, F.A. Hummel // Journal of The American Ceramic Society-Argyle and Hummel. – 1963. – V. 46, No. 1. – P. 10-14.

**Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных соединений на основе пропионатов меди и металлов s- и 4f-блоков****Кендин М.П.,¹ Никифоров А.В.,¹ Цымбаренко Д.М.²***Студент, 1 курс магистратуры*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: mr.kendin@mail.ru*

В настоящее время в литературе большое внимание уделяется координационным соединениям переходных металлов, в частности, карбоксилатам, которые находят широкое применение в качестве функциональных материалов (каталитических, люминесцентных, магнитных и т.д.) В качестве объектов исследования настоящей работы были выбраны гетерометаллические соединения на основе пропионатов меди и металлов s- и 4f-блоков. Целью работы является установление зависимости состава и структуры гетерометаллических координационных соединений на основе вышеуказанных систем от природы s- или 4f-катиона.

В рамках работы были синтезированы гетерометаллические соединения общего состава $M_xCu_yPror_z \cdot nH_2O \cdot mHPror$ (M – K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, La, Ce–Nd, Sm–Eu). Химический и фазовый состав полученных веществ был охарактеризован совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, ИСП-МС и РФА.

Для монокристаллов $[HKCu_2Pror_6]$, $[RbCu_3(H_2O)_{1+x}(HPror)_yPror_7]$ и $[Ba(H_2O)_3Cu_3Pror_8]$ методом РСА были расшифрованы кристаллические структуры. Так, кристаллическая структура $[HKCu_2Pror_6]$ построена из фрагментов $[K_2(Pror \cdots H \cdots Pror)_2]$, к которым присоединены димеры $[Cu_2Pror_4]$. Похожий структурный мотив наблюдается и для соединения $[Ba(H_2O)_3Cu_3Pror_8]$, однако в данном случае в кристалле присутствуют фрагменты $[BaCu(H_2O)_3Pror_4]$, содержащие изолированные катионы меди, не связанные попарно в «китайские фонарики». Иная организация структуры наблюдается для вещества $[RbCu_3(H_2O)_{1+x}(HPror)_yPror_7]$: здесь блоки $[Cu_2Pror_4]$ упакованы в протяженные слои, а межслоевое пространство заполнено разупорядоченными молекулами растворителя. Наконец, для соединений $[CaCu_2(H_2O)_3Pror_6] \cdot H_2O$ и $[SrCu_3(H_2O)_3Pror_8]$, кристаллические структуры которых были описаны ранее, наблюдается связывание «фонариков» $[Cu_2Pror_4]$ с биядерными блоками $[M_2(H_2O)_6Pror_4]$ (M = Ca, Sr); причем в зависимости от КЧ конкретного s-катиона каждый блок может присоединять либо четыре, либо шесть «фонариков».

Для РЗЭ цериевой подгруппы (La, Ce–Nd, Sm–Eu) успешно получены две серии изотипных соединений (серия 1 – для La, Ce, Pr; серия 2 – для Nd, Sm–Eu), для каждой из которых методом ИСП-МС подтверждено совместное присутствие катионов меди и РЗЭ. В дальнейшем планируется получение данных веществ в виде монокристаллов для выполнения рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, в рамках работы отработана методика направленного синтеза s-d и 4f-d гетерометаллических пропионатов на примере модельных систем $MPror_n - CuPror_2$ (M = K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ln). Показано, что путем варьирования s- или f-катиона в составе комплекса возможно получение структур с различной топологией. Помимо структурных исследований гетерометаллических 4f-d пропионатов, первоочередный интерес для дальнейших исследований является изучение магнитных свойств синтезированных соединений и их теоретическая интерпретация в соответствие с данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-33-70096.



Синтез, строение, оптические и электрохимические свойства комплексов**Rh(III) и Ir(III) с β -дикетонами****Киселева М. А.^{1,2}, Беззубов С.И.¹**

Студент, 3 курс специалитета

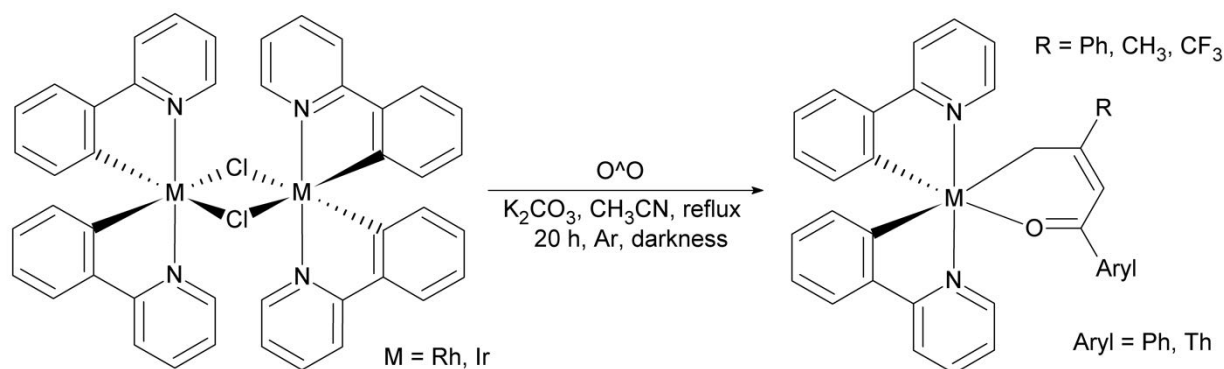
¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, РоссияE-mail: marina.kiseleva@chemistry.msu.ru

Циклометаллированные комплексы платиновых металлов хорошо зарекомендовали себя в качестве фотосенсибилизирующего красителя в солнечных ячейках Грэтцеля. Однако его усовершенствование предполагает знание того, как конкретно варьирование лигандов или металла влияет на целевые оптические и электрохимические характеристики комплекса, а также на его устойчивость. Поскольку простой перебор различных сочетаний металл-лиганды в поиске наиболее оптимальной комбинации не является рациональным и осуществимым ввиду огромного числа вариантов, существует реальная потребность в создании более состоятельной модели красителя, в рамках которой будут установлены основные факторы, влияющие на свойства фотосенсибилизатора, и их (факторов) связь со строением и электронными свойствами лигандов и металла.

В связи с этим, в рамках настоящей работы была поставлена цель выяснить, как замена иридия(III) на родий(III) влияет на оптические и окислительно-восстановительные свойства комплексов, а также сформулирована задача выявить корреляции между природой заместителей в β -дикетонатном лиганде и упомянутыми выше свойствами комплексов. Для этого были синтезированы 2 аналогичные серии из 4 циклометаллированных комплексов родия (III) и иридия (III) с 2-фенилпиридином в качестве модельного «антенного» C^N-лиганда и различными ароматическими β -дикетонами. Полученные соединения охарактеризованы ¹H ЯМР, масс-спектрометрией и рентгеноструктурным анализом. При помощи электронной спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии были установлены зависимости положения длинноволновых полос в спектрах комплексов и редокс-потенциалов от металла и β -дикетонатного лиганда.

**Схема 1.** Синтез комплексов, исследуемых в работе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10084).



Влияние времени жизни возбуждённого состояния на электролюминесцентные свойства координационных соединений лантанидов

Козлов М.И.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: makariy.kozlov@gmail.com

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), поскольку они обладают узкими эмиссионными полосами (~ 10 нм), что позволит достичь высокой чистоты света. Однако КС лантанидов редко демонстрируют яркость электролюминесценции (ЭЛ) выше ~100 кд/м² в отличие от других классов соединений, яркость ЭЛ которых достигает ~10000 кд/м². Таким образом, получение высокоэффективных OLED на основе КС лантанидов по-прежнему является как актуальной, так и нерешённой задачей в развитии технологии OLED.

В одной из предыдущих работ нашей группы было установлено, что одним из ключевых факторов, влияющих на характеристики в OLED, является время жизни возбуждённого состояния эмиттера, которое для КС лантанидов обычно составляет 1-2 мс. Для устранения этого ограничения мы предложили несколько способов понижения времени жизни:

- 1) дизайн КС лантанидов с легко поляризуемыми лигандами и лигандами-гасителями люминесценции,
- 2) снижение симметрии окружения за счет получения разнолигандных комплексов,
- 3) введение иона иттербия в состав комплекса европия и
- 4) использование плазмонного резонанса.

В работе будут рассмотрены перспективы предложенных способов повышения эффективности OLED на основе разнолигандных бетадикетонатов и ароматических карбоксилатов европия, европия-иттербия и тербия.





Нанокристаллические оксиды $Zn_xCo_{3-x}O_4$: реакционная способность и сенсорные свойства при детектировании H_2S

Козловская К.Е.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: kke-97@mail.ru

Полупроводниковые оксиды р-типа проводимости, к числу которых относится Co_3O_4 , представляют интерес в качестве чувствительных материалов для газовых сенсоров резистивного типа, поскольку они характеризуются высокой концентрацией хемосорбированного кислорода и каталитической активностью в реакциях окисления. Главным недостатком, ограничивающим применение оксидов р-типа, является высокое электрическое сопротивление. Введение цинка приводит к снижению сопротивления Co_3O_4 , однако, при этом неизбежно меняется и реакционная его способность во взаимодействии с газовой фазой.

Синтез образцов проводили совместным осаждением оксалатов кобальта и цинка из растворов нитратов при добавлении к ним раствора оксалата аммония. Температуру отжига ($300\text{ }^\circ\text{C}$) выбрали на основе результатов термогравиметрии с масс-спектральным исследованием выделяющихся газов (TG-MS). Была получена серия сложных оксидов цинка-кобальта $Zn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Содержание цинка и кобальта определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Фазовый состав и параметры кристаллической структуры определяли из данных рентгеновской дифракции. Величину удельной площади поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (BET). Методом ИК-спектроскопии исследованы группы, присутствующие на поверхности образцов. Состав поверхности охарактеризован методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Сенсорные свойства $Zn_xCo_{3-x}O_4$ исследованы методом *in situ* измерения электропроводности при детектировании H_2S в диапазоне концентраций 0,5 – 30 ppm при относительной влажности RH = 0 %; 20 %; 60 % в диапазоне температур 80 – 300 °C. Максимальная величина сигнала при детектировании 1 ppm H_2S достигается в случае Co_3O_4 при рабочей температуре 210 °C. Введение цинка приводит к уменьшению максимальной величины сенсорного сигнала, однако, при этом происходит снижение соответствующей рабочей температуры до 140 °C. При увеличении влажности воздуха до RH = 60% для всех образцов наблюдается снижение величины сенсорного сигнала вследствие уменьшения концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности $Zn_xCo_{3-x}O_4$.

Реакционная способность сложных оксидов $Zn_xCo_{3-x}O_4$ ($x = 0; 0,25; 0,65; 0,95$) при взаимодействии с H_2S в сухом (RH = 0 %) и влажном (RH = 60 %) воздухе исследована методом ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) при 140 °C и 210 °C. В присутствии H_2S в сухом воздухе в спектре DRIFTS Co_3O_4 наблюдаются полосы поглощения в области 1030 см^{-1} и $1150 - 1267\text{ см}^{-1}$, которые отвечают SO_3^{2-} и HSO_3^- , соответственно. При 1557 см^{-1} находится сигнал, отвечающий H_2S , адсорбированному на поверхности образца. В области 1620 см^{-1} наблюдается сигнал, соответствующий деформационным колебаниям H_2O , широкая полоса поглощения в области $3400 - 3500\text{ см}^{-1}$ отвечает колебаниям гидроксильных групп. В спектре DRIFTS $Zn_{0,95}Co_{2,05}O_4$ также были обнаружены сигналы, отвечающие H_2S (1567 см^{-1}), SO_3^{2-} (1025 см^{-1}), HSO_3^- ($1147 - 1275\text{ см}^{-1}$), SO_2 (1345 см^{-1}), H_2O (1649 см^{-1}) и гидроксильным группам ($3400 - 3500\text{ см}^{-1}$). Таким образом, введение цинка не оказывает существенного влияния на механизм взаимодействия Co_3O_4 с сероводородом. Уменьшение интенсивности наблюдаемых сигналов свидетельствует о снижении окислительной активности сложных оксидов $Zn_xCo_{3-x}O_4$ по сравнению с Co_3O_4 .



Синтез, строение и свойства комплексов Cu(II) со спин-меченными производными пиридина Колесников А.Э.

Студент, 5 курс специалитета

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

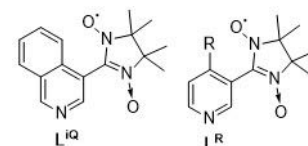
Институт «Международный Томографический Центр» СО РАН,
Новосибирск, Россия

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

Гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиридил-замещенными нитронилнитроксилами (L^{R}) ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$), содержащие циклический димерный фрагмент $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$, представляют повышенный интерес ввиду их способности претерпевать термоиндуцируемые структурные перестройки, сопровождающиеся спиновым переходом в широком температурном диапазоне [1-2].

Детальное изучение влияния строения парамагнитного лиганда на строение и свойства подобных систем требует синтеза новых пиридил-замещенных нитронилнитроксильных радикалов L^{R} с различными заместителями в 4-ом положении пиридинового фрагмента.

В рамках настоящей работы был осуществлен синтез библиотеки новых нитроксильных радикалов L^{R} ($\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{CF}_3, \text{iQ}, \text{Ph}, \text{Py}, \text{Thio}$) и комплексов L^{R} с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ молекулярного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$ и полимерного строения $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}^{\text{R}}_2\}[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_\infty$. Изучены строение и магнитные свойства этих соединений. Обнаружены новые комплексы, для которых характерны термоиндуцируемые структурные перестройки, сопровождающиеся изменением окраски и спиновым переходом.



$\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CF}_3, \text{OMe}, \text{OEt}, \text{Ph}, \text{Py}, \text{Thio}$

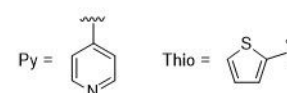
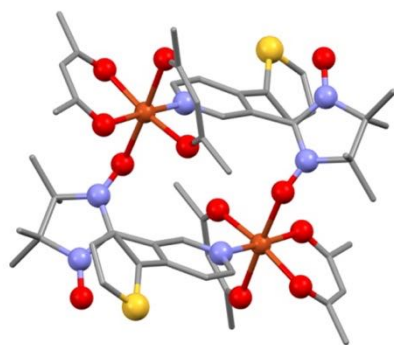
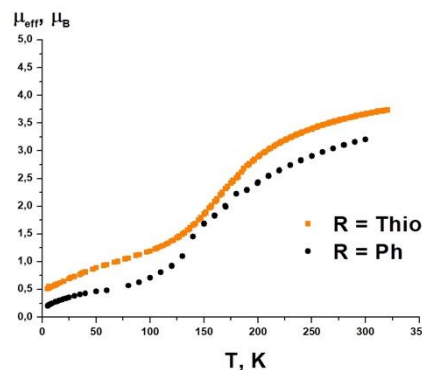


Рис. 1. Структура L^{R} .



а)



б)

Рис. 2. а) Структура молекулярного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$ на примере комплекса с $\text{R} = \text{Thio}$, б) зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2$, где $\text{R} = \text{Ph}, \text{Thio}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-13-01022).

Литература

1. Lanfranc de Panthou, F., Belorizky, E., Calemczuk, R., Luneau, D., Marcenat, C., Ressouche, E., Turek, P., Rey, P. A New Type of Thermally Induced Spin Transition Associated with an Equatorial - Axial Conversion in a Copper(II) -Nitroxide Cluster // Journal of the American Chemical Society. 1995, №117(45). p. 11247–11253.
2. Tolstikov, S.E., Artiukhova, N.A., Romanenko, G.V., Bogomyakov, A.S., Zueva, E.M., Barskaya, I.Y., Ovcharenko, V.I. Heterospin complex showing spin transition at room temperature // Polyhedron. 2015, №100(4). p. 132–138.



Исследование продуктов реакций гидролиза нитрозильного комплекса железа с N-этилтиомочевинной

Конюхова А.С.

Студентка, 3 курс специалитета

Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: askonyukhova@gmail.com

Многочисленные исследования в области биологии NO и идентификация его, как важного полифункционального агента *in vivo*, стали основой для разработки стратегии “NO-терапии” социально-значимых заболеваний и дизайна новых эффективных пролекарств – соединений – “ловушек” и генераторов NO. В ИПХФ РАН активно ведутся исследования по синтезу доноров NO семейства низкомолекулярных нитрозильных комплексов железа (НКЖ), тетраэдрически координированного функциональными серосодержащими лигандами и NO группами, проявляющих высокую фармакологическую активность [2]. Практическое применение этих соединений зависит не только от их строения, но и от состава среды, в которой они находятся. Изучение механизмов этих процессов и анализ структур получаемых продуктов являются актуальными задачами, которые требуют решения и во многом определяют дальнейшее использование НКЖ как перспективных препаратов в клинике.

В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран НКЖ состава $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))_2(\text{NO})_2]\text{Cl} \cdot [\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))\text{Cl}(\text{NO})_2]$ (**1**), с лигандом - N-этилтиомочевинной, который продемонстрировал уникальную противоопухолевую активность на модели глиобластомы человека [3]. Для дальнейшего развития работ по установлению механизма(ов) этого эффекта необходимо детальное изучение кинетических закономерностей гидролиза **1**, как основной реакции его метаболизма *in vivo*, а именно, количественной оценки эффективности NO-донорирования и экспериментального исследования строения образующихся в растворах **1** высокореакционных интермедиатов.

Исследована NO-донорная активность **1** в воде и в 1% водных растворах ДМСО в аэробных и анаэробных условиях при $T=25^\circ\text{C}$ в широком диапазоне pH методом амперометрии с помощью сенсорного электрода “amiNO-700” измерительной системы “inNO Nitric Oxide Measuring System” (США). Установлено, что максимальное количество NO, генерируемое комплексом **1** в нейтральной среде составляет ~18 -20 нМ, и уменьшается до ~12 -17 нМ при наличии в воде кислорода. Уменьшение и увеличение pH среды существенно влияет на кинетику генерации NO: наблюдаются “колокол”-образные зависимости генерации NO. По данным электромаасс-спектрометрического анализа аэробного раствора комплекса **1** установлено, что примерно через 3 минуты после его приготовления, в спектре положительной моды, в основном, присутствуют ионы $[\text{L}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_6)\text{-H}]^+$, где L- этилтиомочевина, а в спектре отрицательной моды наблюдается образование высокомолекулярных ионов, содержащих в своем составе NO группы.

Литература

1. Bonavida B., Nitric Oxide and Cancer: Pathogenesis and Therapy.-2015.-1-308.
2. Алдошин С.М., Санина Н.А. «Функциональные нитрозильные комплексы железа – новый класс доноров монооксида азота для лечения социально значимых заболеваний»//Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии. – 2015. – Т.1. – С.72-102.
3. N. Sanina, N. Shmatko, T. Stupina, A. Balakina, A. Terent'ev, NO donating iron nitrosyl complex with N-ethylthiourea ligand exhibits selective toxicity to glioma A-172 cells, Molecules. – 201. – 22.- 1426.





Полиiodиды комплексов РЗЭ с биуретом
Корнилов А.Д.¹, Савинкина Е.В.¹, Григорьев М.С.²
Студент, 4 курс бакалавриата

¹Институт тонких химических технологий им. Ломоносова, РТУ МИРЭА,
Москва, Россия

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

E-mail: sashakornilov@bk.ru

Особый интерес представляют безводные комплексы РЗЭ с кислород- и азот-донорными лигандами, которые предлагают использовать в гомогенном катализе, в качестве магнитных и оптических материалов, восстановителей в органическом синтезе, а также как прекурсоры для получения новых перспективных материалов [1]. Металлосодержащие полиiodиды привлекают внимание исследователей благодаря огромному структурному разнообразию [2].

Ранее было показано, что в кристаллах $[\text{La}(\text{BU})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Gd}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot \text{BU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствуют комплексные катионы состава $[\text{Ln}(\text{BU})_4]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) и некоординированные галогенид-ионы [3].

Цель данной работы – получение полиiodидов комплексов РЗЭ с биуретом.

Было синтезировано семь комплексов (Er, Tb, La, Nd, Pr, Gd, Sm). Все они были исследованы с помощью ИК- Фурье. Четыре КС (Er, La, Pr, Tb) изучены РФА, три КС (Gd, Nd, La) - РСА.

Координационный полиэдр катиона гадолиния – двухшапочная тригональная призма.

Литература

1. Mishra S. Anhydrous scandium, yttrium, lanthanide and actinide halide complexes with neutral oxygen and nitrogen donor ligands //Coordination Chemistry Reviews. – 2008. – Т. 252. – №. 18-20. – С. 1996-2025.
2. Hughes E. W., Yakel H., Freeman H. C. The crystal structure of biuret hydrate //Acta Crystallographica. – 1961. – Т. 14. – №. 4. – С. 345-352.
3. Аликберова, Л. Ю., Антоненко, Т. А., Альбов. О комплексных соединениях биурета с бромидом лантана и иодидом гадолиния //Тонкие химические технологии. – 2015. – Т. 10. – №. 1. – С. 66-71.





Гидротермальный синтез моноклинных (M_1 , B) и тетрагональной (T) модификаций диоксида ванадия

Корнилова А.В.¹, Кузнецова Е.С.²

Студент, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kornilova.anastasia.v@gmail.com

Диоксид ванадия обладает фазовым переходом полупроводник-металл, который сопровождается резкими обратимыми изменениями электрофизических и оптических свойств. По сравнению с другими веществами, способными к аналогичным превращениям, в диоксиде ванадия это происходит при температуре, равной 68°C [1], наиболее близкой к комнатной, что делает VO_2 перспективным для применения в микроэлектронике. Также представляет интерес создание композиционных материалов с VO_2 . В свою очередь, при вводе частиц диоксида ванадия в композит важна их ориентация. Поэтому исследование и оптимизация методов получения ориентированных наночастиц диоксида ванадия требует значительного внимания с практической точки зрения.

Диоксид ванадия – бинарное соединение с различными полиморфными модификациями [2, 3]. Взаимные переходы между ними с учётом условий проведения синтезов отражены в настоящем докладе. Также в представленной работе произведена оценка влияния различных факторов (давления, времени, соотношения восстановителя к окислителю) на фазовый состав и морфологию частиц диоксида ванадия, получаемых гидротермальным восстановлением. Исследования показали, что оптимальными условиями синтеза VO_2 (M_1) являются: соотношение восстановитель: окислитель 4:1, температура 200°C, pH среды от 1,5 до 2, давление 0,3 кбар, длительность синтеза 8 часов. При изменении данных параметров (уменьшении давления и длительности) были получены VO_2 (T) и VO_2 (B). Состав образцов подтверждали методом РФА. Морфологию частиц VO_2 устанавливали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование влияния питающей среды на состав продуктов выполняли методом ИК-спектроскопии.

Автор выражает особую благодарность своим научным руководителям д.х.н., профессору Зломанову В.П. (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет) и д.х.н., профессору Джардималиевой Г.И. (Институт проблем химической физики РАН).

Литература

1. J.-S. Ke, S.-F. Weng, M.-C. Wu, C.-S. Lee // *Nanopart. Res.* 2013. V. 15. P. 1632.
2. S.R. Popuri, M. Miclar, A. Artemenko. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 9. P. 4780–4785.
3. S. Lee, I.N. Ivanov, J.K. Keum. // *Epitaxial stabilization and phase instability of VO_2 polymorphs* (2016).



**Pr₅Mo₃O₁₆ – новый электродный материал С-ТОТЭ****Котова А.И.,¹ Лысков Н.В.,² Мазо Г.Н.¹***Студент, 6 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: kotovaai2015@yandex.ru*

На сегодняшний день одним из быстро развивающихся направлений альтернативной энергетики является создание так называемых симметричных твердооксидных топливных элементов (С-ТОТЭ), где в качестве катода и анода применяется одно и тот же по химическому составу материал. За последние десятилетия перовскитоподобные оксиды на основе манганитов и ферритов РЗЭ активно изучались в качестве электродных материалов С-ТОТЭ. В качестве альтернативы перовскитам нами предлагается материал со структурой флюорита, молибдат празеодима состава Pr₅Mo₃O_{16+□} (РМО). К основным преимуществам такого материала относят наличие значимой смешанной электронной и кислород-ионной проводимости.

Ранее [1] было установлено, что коэффициент термического расширения РМО близок к КТР традиционных электролитов ТОТЭ Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC) и YSZ, электропроводность РМО в восстановительной атмосфере достигает величины 1.2 См/см при 1173К. В интервале 1123-1273К РМО обладает химической устойчивостью по отношению к вышеперечисленным электролитам и Pr₆O₁₁. При исследовании электрохимических свойств границы РМО/GDC оказалось, что величины R_p при 1073 К на воздухе и в Ar-(5%)H₂ составляют 8.8 и 4.8 Ом*см², соответственно [2].

Целью настоящей работы являлось разработка способов повышения электрохимической активности электрода на основе РМО и исследование мощностных характеристик модельных С-ТОТЭ с электродами на его основе.

В работе использовано несколько способов модифицирования электродов: во-первых, использование композитных материалов для увеличения протяженности трехфазной и двухфазной зоны, на которых происходят электрохимические процессы, во-вторых, введение электрокаталитически активной добавки методом импрегнации в пористый электродный слой.

Были приготовлены симметричные ячейки состава РМО/GDC/YSZ/GDC/РМО и РМО-xPr₆O₁₁/GDC/YSZ/GDC/РМО-xPr₆O₁₁, где x = 50 масс. %. Нанесение электродов на мембрану YSZ осуществляли методом трафаретной печати. В буферный слой GDC была введена электрокаталитическая добавка Pr₆O₁₁ методом импрегнации. Электрохимическое поведение симметричных ячеек и исследование их мощностных характеристик проводили с помощью прибора Probostat (Norecs) в интервале температур 873–1173 К, где в качестве окислителя использовали воздух, а топлива – увлажненный водород.

В результате исследования было установлено, что введение оксида празеодима как в подслой GDC методом импрегнации, так и в состав композита (РМО-50Pr₆O₁₁) приводит к улучшению мощностных характеристик С-ТОТЭ.

Благодарность: работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 20-08-00454.

Литература

1. Истомин С.Я., Котова А.И., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В. Pr₅Mo₃O_{16+δ} – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов // Ж. неорг. Химия. 2018, Т. 63, с.1.

2. Истомин С.Я., Котова А.И., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В. Электрохимические свойства электродных материалов на основе Pr₅Mo₃O_{16+δ} // Ж. Электрохимия. 2020, Т. 56, с. 1-8.





Синтез протяженных наноструктур CdSe/CdS с атомно прецизионным заданием толщины

Куртина Д. А.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: kurtinadaria@gmail.com

Двумерные полупроводниковые наночастицы, выращенные коллоидными методами, привлекают к себе все больший интерес, благодаря квантово-размерным эффектам в их электронных свойствах, которые идентичны для эпитаксиальных квантовых ям. Для данных наночастиц характерно обладание чрезвычайно узкими полосами поглощения и люминесценции. Среди возможных сфер применения можно выделить солнечные элементы, катализ, оптоэлектронику и т.п.

Ранее нами были получены атомно-тонкие (с толщиной порядка 0.6 нм) коллоидные двумерные наноструктуры на основе селенида кадмия с выраженными экситонными переходами при комнатной температуре [1]. Мы обнаружили эффект спонтанного сворачивания данных двумерных листов и проанализировали его влияние на кристаллическую структуру и оптические свойства [2]. Однако однофазные наночастицы обладают плохой фотостабильностью, в связи с чем настоящая работа была посвящена формированию гетероструктур, включающих эпитаксиальную оболочку сульфида кадмия, что позволяет гибко изменять электронные и оптические свойства получаемых наночастиц, одновременно увеличив их стабильность. Целью работы являлась разработка синтетического метода осаждения эпитаксиальной оболочки с прецизионно заданной толщиной на двумерные протяженные нанолиты селенида кадмия и анализ влияния роста оболочки на кристаллическую структуру и оптические свойства полученных наноструктур.

Синтез квазидвумерных наночастиц CdSe был проведен коллоидным методом в системе октадецен – ацетат кадмия – олеиновая кислота при температурах роста 110–200°C. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) нанолиты имели толщину 0,6 нм (2 монослоя) и латеральные размеры до 1 мкм. Для модификации свойств на полученных образцах проводили рост оболочки CdS в несколько итераций (для увеличения жесткости структуры) методом коллоидного осаждения атомного слоя. Эпитаксиальный и равномерный рост оболочки был подтвержден методами рентгеновской (РФА) и электронной дифракции (ЭД). Морфология полученных наноструктур была проанализирована методом просвечивающей электронной микроскопии, что показало квадратные листы с четко фасетированными краями, согласующимися с кристаллической структурой тетрагонально-искаженной цинковой обманки. Анализ методами ПЭМВР в режимах светлого и темного поля (рис.1) показал достаточно совершенную кристаллическую структуру.

Таким образом в настоящей работе были поставлены и впервые достигнуты цели по разработке условий препаративного синтеза атомно-тонких наноструктур CdSe/CdS с прецизионно заданной толщиной и протяженными латеральными размерами и изучены структурные, морфологические и оптические свойства.

Литература

1. Kurtina D.A. et al. Atomically-thin population of colloidal CdSe nanoplatelets: growth of rolled-up nanosheets and strong circular dichroism induced by ligand exchange. // *Chemistry of Materials*, 2019, 31 (11), pp 9652-9663.
2. Vasiliev R.B. et al. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange. // *Chemistry of Materials*, 2018, 30 (5), pp 1710–1717.





Изучение свойств оксидов $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, синтезированных золь-гель методом с применением β -циклодекстрина и мочевины в качестве темплата

Лопатин М.Ю., Фёдорова А.А.

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: maksim.lopatin@chemistry.msu.ru

В данной работе изучены свойства образцов сложных оксидов $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, синтезированных золь-гель методом с применением β -циклодекстрина в сочетании с мочевиной в качестве темплата для получения мезопористых систем. Изучалось влияние условий синтеза на свойства получаемых образцов. В первой серии при синтезе изменялось количество воды, в которой растворялась смесь нитрата лантана(III), β -циклодекстрина и мочевины. Во второй серии изменялось количество темплата (смеси β -циклодекстрина и мочевины), а количество воды было постоянным. Отдельно синтезировали образец с значительно большим количеством темплата и воды. Для исследования образцов были использованы следующие методы: термогравиметрический и дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный микроанализ, определение удельной площади поверхности и пористости образцов.

С помощью методов термического анализа обнаружено, что все образцы имеют сходный характер разложения.

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что все полученные образцы после отжига при 600°C были рентгеноаморфными. После отжига при 800°C и 1000°C образцы были хорошо закристаллизованными, кроме образца с наибольшим содержанием темплата и образца с 20-кратным количеством воды по отношению к массе SiO_2 , которые оставались плохо закристаллизованными при 800°C , но при 1000°C уже имели кристаллическую структуру. Линии на рентгенограммах для всех образцов, кроме образца с большим содержанием темплата и воды, имеющего некоторые примеси, совпадали, что говорит о единстве их фазового состава. При сравнении рентгенограмм полученных образцов с рентгенограммами, приведёнными в базе данных (PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001, JCPDS-ICDD), было установлено, что полученные образцы соответствуют соединению $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ гексагональной структуры с параметрами элементарной ячейки $a=9,7128 \text{ \AA}$ и $c=7,1858 \text{ \AA}$ и пространственной группой $R\bar{6}3/m$.

При изучении текстуры образцов было обнаружено, что почти все они имеют близкие значения удельной площади поверхности и содержат как мезопоры, так и микропоры. Отличается только образец, полученный с использованием большого количества темплата и воды. У этого образца отсутствуют микропоры и величина удельной площади поверхности в 2 раза больше, чем у остальных образцов.

При изучении первой серии образцов, в которой изучалось влияние количества добавленной при синтезе воды при одинаковом содержании темплата, был сделан вывод о том, что лучше всего кристаллизуется при прокаливании, а также имеет преимущественно мезопоры в своей структуре, образец с 10-кратным количеством воды по отношению к массе SiO_2 .

При изучении второй серии образцов, в которой изучалось влияние количества, добавленного при синтезе темплата при одинаковом содержании воды, был сделан вывод о том, что лучше всего кристаллизуется при прокаливании, а также имеет преимущественно мезопоры, образец с промежуточным содержанием смеси β -циклодекстрина и мочевины.

Особенным стал образец с наибольшим количеством темплата и воды. Он кристаллизуется при самой высокой температуре среди изученных образцов, а также имеет только мезопоры и наибольшую величину удельной площади поверхности среди полученных образцов, что не может не являться его преимуществом.



Синтез люминесцентных металлоорганических комплексов платины(II) с пинцерным N[^]C[^]N-лигандом

Лунёва Е. Е., Соломатина А. И.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yevgeniyalunyova@gmail.com

Явление люминесценции находит широкое применение во многих отраслях научных и технических сфер – электронике, медицине, оптике и др. Использование люминесцентных меток является актуальным для микроскопии, так как позволяет получать микрофотографии биологических образцов с высоким разрешением. Более длительные времена жизни фосфоресцентных соединений обуславливают преимущество применения комплексов переходных металлов в биоимиджинге [1].

Получение 1,3-ди(1-фенил-1*H*-фенатро[9,10-*d*]имидазол-2-ил) бензола, в качестве лиганда, проводилось из фенантрен-9,10-диона, анилина и изофтаальдегида при 70 °С (рисунок 1).

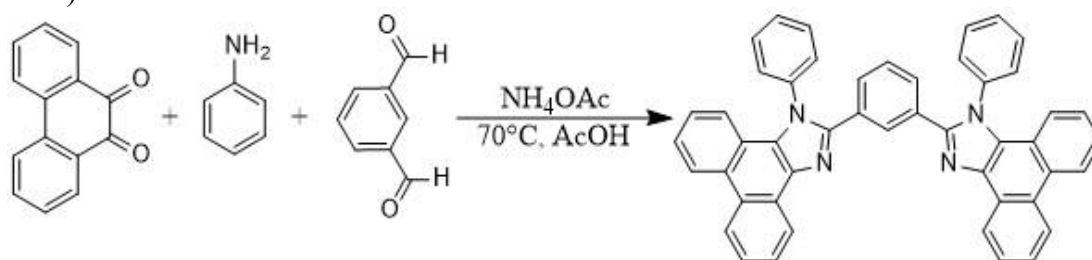


Рисунок 1. Схема синтеза лиганда.

На основании данного лиганда была получена серия комплексов платины. Синтез комплекса осуществлялся из K₂[PtCl₄] в растворе уксусной кислоты при температуре её кипения с обратным холодильником. Последующая функционализация комплекса проводилась с замещением атома хлора на ацетонитрил, пиридин и 4-хлорфенилизонитрил при 25±2 °С с Ag[PF₆] без доступа света. Замещение атома хлора на фенилацетилен происходило по реакции переметаллирования без восстановительного элиминирования (рисунок 2). Соединения были охарактеризованы методами ядерного магнитного резонанса, рентгено-структурного анализа и масс-спектрометрией.

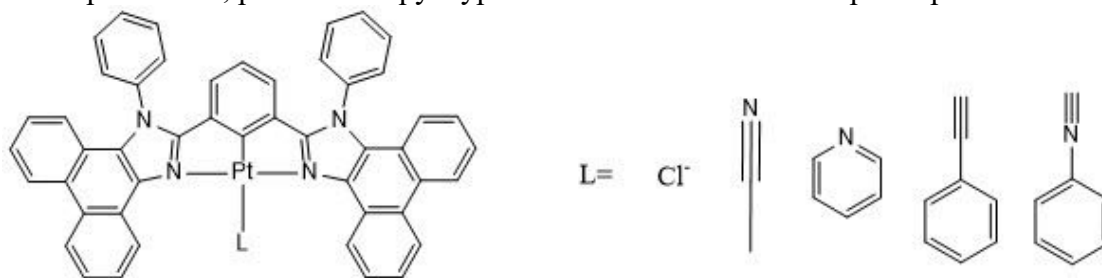


Рисунок 2. Структуры целевых комплексов с функционализацией лигандным окружением.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1953.2021.1.3, с использованием оборудования Научного парка СПбГУ: ресурсных центров «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Литература

1. Solomatina A. I. Luminescent organic dyes containing a phenanthro [9, 10-D] imidazole core and [Ir(N[^]C)(N[^]N)]⁺ complexes based on the cyclometalating and diimine ligands of this type / A. I. Solomatina, K. M. Kuznetsov, V. V. Gurzhiy, V. V. Pavlovskiy, V. V. Porsev, R. A. Evarestov, S. P. Tunik // Dalton Transactions. – 2020 – Vol. 49. – №. 20. – P. 6751-6763.

**Гомо- и гетерометаллические комплексы Co(II) и Ni(II)****с анионами замещённых малоновых кислот****Матюхина А.К.,¹ Зорина-Тихонова Е.Н.,¹ Корлюков А.А.,² Вологжанина А.В.,²
Головешкин А.С.,² Ефимов Н.Н.,³ Сидоров А.А.,¹ Еременко И.Л.^{1,2}***Студент, 5 курс специалитета*¹*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
лаборатория химии координационных полиядерных соединений, Москва, Россия*²*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН,
лаборатория рентгеноструктурных исследований, Москва, Россия*³*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
лаборатория магнитных материалов, Москва, Россия**E-mail: matyukhinaanya@gmail.com*

Интенсивный интерес к дизайну и синтезу координационных соединений оправдывается не только интригующим разнообразием структур, но и потенциальным их применением в катализе, адсорбции газов, оптике и в области получения люминесцентных и магнитных материалов [1]. Последнее является основной движущей силой в развитии области синтеза комплексов парамагнитных металлов, так как современные информационные носители требуют значительного увеличения плотности хранения данных по сравнению с традиционными, а ионные и молекулярные магнетики способны сохранять намагниченность в течение некоторого времени при низких температурах. Молекулярные магниты представляют собой твердотельные высокоспиновые высокоанизотропные системы, поэтому они крайне привлекательны для изучения квантовых эффектов, возникающих за счет манипулирования спиновыми степенями свободы движущихся электронов в материале.

Для переходных металлов характерно увеличение магнитной анизотропии вследствие изменения координационного окружения атома металла, что может быть достигнуто за счет использования органических лигандов различного строения. Замещённые малоновые кислоты являются чрезвычайно универсальными лигандами и благодаря многообразию способов координации позволяют получать различные по ядерности, строению или размерности комплексы.

В данной работе описаны результаты синтеза гомо- и гетерометаллических соединений кобальта(II) и никеля(II) с анионами диметилмалоновой (H_2Me_2mal), циклопропан-1,1-дикарбоновой (H_2cpdc), циклобутан-1,1-дикарбоновой (H_2cbdc), бензилмалоновой (H_2Bzmal) и аллилмалоновой кислот (H_2Am), щелочными и щелочноземельными металлами, и проведена корреляция между размерностью упаковок полученных комплексов и заместителем в кислоте, а также радиусом s-металла. Так же для соединений $[CoCs_2(H_2O)_6(cpdc)_2]_n$, $[Co_3Rb_6(cpdc)_6(H_2O)_{12}]_n \cdot 6nH_2O$, $[BaCo(Am)_2(H_2O)]_n$, $[Co(Bzmal)(EtOH)(H_2O)]_n$, $[Co(Bzmal)(2,2'-bipyridyl)_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$, были исследованы магнитные свойства в температурном режиме 2-300 К в постоянном поле и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. По результатам частотных зависимостей магнитной восприимчивости было показано, что данные комплексы являются представителями молекулярных магнитов [2].

Литература

1. Guillou, N., Livage, C. and Férey, G.: Cobalt and Nickel Oxide Architectures in Metal Carboxylate Frameworks: From Coordination Polymers to 3D Inorganic Skeletons // Eur. J. Inorg. Chem. 2006, №24. p. 4963–4978.
2. Zorina-Tikhonova, E.N., Matyukhina, A.K., Skabitskiy, I.V. et al.: Cobalt(II) Complexes Based on Benzylmalonate Anions Exhibiting Field-Induced Single-Ion Magnet Slow Relaxation Behavior // Crystals. 2020, №12(10). p. 1130–1144.





**Новые четверные фосфиды на основе платины:
синтез и кристаллическая структура
Маханёва А.Ю.**

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: nastyu.makhaneva@mail.ru

Сложный пниктид $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ [1] является на сегодняшний день единственным структурно охарактеризованным четверным соединением, содержащим фрагмент типа AuCu_3 на основе металла 10 группы. В его структуре блоки $\{\text{Pt}_3\text{Al}\}$ типа AuCu_3 срastaются со сложными трехэлементными блоками $\{\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}\}$ типа CaGe_2Be_2 . Причем для обоих блоков существуют реальные прототипы: интерметаллид Pt_3Al и смешанный фосфид $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ [2]. В литературе встречается упоминание, что существуют и другие четверные пниктиды, изоструктурные соединению $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ (в системах Eu-Pt-Fe-P , Eu-Pt-Mn-P , Eu-Pt-Zn-P , Ca-Pt-Sc-P и Ca-Pt-Al-P), но при этом ни их структуры, ни состав достоверно не установлены [1].

В данной работе был осуществлен синтез ряда четверных соединений, предположительно изоструктурных пниктиду $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, в системах R-Pt-Al-P , где $\text{R} = \text{Ca}$, Sr , а также в системах Eu-Pt-X-P , где $\text{X} = \text{Fe}$, Cr . Кристаллы соединений были выращены с использованием Pb в качестве флюса методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ в корундовых тиглях, помещенных в кварцевые ампулы, под атмосферой аргона при температуре 1050°C . Кристаллы отделяли от флюса с помощью центрифугирования при температуре 550°C . Данные локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) подтверждают образование четверных фаз во всех исследованных системах.

Кристаллы, полученные в системе Ca-Pt-Al-P , представляют собой пластинки. Рассчитанный по данным ЛРСА состав близок к искомому, а проведенный рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Bruker Smart Apex 2, снабженный CCD детектором) показывает, что фаза $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{3.0(3)}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр.гр. $I4/mmm$, $a = 3.99645(16) \text{ \AA}$, $c = 26,8219(11) \text{ \AA}$, $V = 428,39(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0203$, $wR_2 = 0.0503$) и является изоструктурной сложному пниктиду $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$, тем самым становясь вторым структурно охарактеризованным соединением, относящимся к данному структурному типу.

В системах Eu-Pt-Fe-P и Eu-Pt-Cr-P кристаллы также имеют форму пластинок. Соотношение элементов $\text{Eu}:\text{Pt}:\text{X}:\text{P}$ близко к искомому $2:7:1:3$, поэтому с большой вероятностью полученные соединения являются изоструктурными фазе $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$.

В системе Sr-Pt-Al-P полученные кристаллы представляют собой иголки, но их усредненный состав, полученный из данных ЛРСА, заметно отличается от закладываемой стехиометрии $\text{Sr}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$. Также для данной фазы не известен прототип тройного блока, то есть соединения “ SrPt_2P_2 ”, относящееся к структурному типу CaGe_2Be_2 , хотя для кальция и европия такие фазы есть, это соединения $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$ и $\text{CaPt}_2\text{P}_{1.43}$ [2]. Таким образом, в данной системе образовался четверной пниктид, относящийся к другому, возможно, ранее неизвестному, структурному типу.

Литература

1. C. Lux, G. Wenski, A. Mewis. $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_3$ und isotype Verbindungen: Eine neue Struktur aus CaBe_2Ge_2 - und Cu_3Au -Einheiten // Z. Naturforsch. 1991. V. 46(8). S. 1035-1038.
2. G. Wenski, A. Mewis. BaAl_4 -Strukturvarianten bei ARu_2X_2 ($A = \text{Ca}$, Sr , Ba , Eu ; $X = \text{P}$, As) und $\text{APt}_2\text{P}_{2-x}$ ($A = \text{Ca}$, Eu) // Z. Naturforsch. 1986. V. 41b. S. 38-43.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (грант 21-53-12015 ННИО_a).





Уточнение кристаллической структуры $Rb\{V[BP_2O_8(OH)]\}$ и топологические особенности смешанных каркасов в структурах соединений с общей формулой $A^+\{M^{3+}[BP_2O_8(OH)]\}$

Миронова Ю.С.¹, Гридин Д.М.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹ *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА), Москва, Россия*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
E-mail: j.s.mironova27@gmail.com

Борофосфаты представляют обширный класс неорганических соединений [1–3], которые рассматриваются как перспективные материалы для применения в современных технологиях. Соединения с общей формулой $A^+\{M^{3+}[BP_2O_8(OH)]\}$ объединяют триклинных и моноклинных представителей, которые существенным образом отличаются как типом борофосфатного аниона [2], так и топологией смешанного *MT*-каркаса.

Монокристаллы $Rb\{V[BP_2O_8(OH)]\}$ получены гидротермальным методом в системе $Rb_2O-V_2O_5-B_2O_3-P_2O_5-Z-H_2O$ (где *Z* – минерализатор (Cl – 15 мас.%) при соотношении компонент 1:1:3:3; температура 270–280°C; давление 80 атм. Параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 9.3699(8)$, $b = 8.3162(7)$, $c = 9.6707(8)$ Å, $\beta = 102.073(9)^\circ$, $V = 736.89(11)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$. Структура расшифрована и уточнена до итогового $R_1 = 4.52\%$ [$1323 I > 2\sigma(I)$] с учетом двойникования.

Кристаллическая структура в целом аналогична ранее изученной [4], а также другим моноклинным представителям [2]. Ее основу составляют борофосфатные цепочки, идущие вдоль [010], которые объединяются в смешанный *MT*-каркас с помощью $V\text{O}_6$ -октаэдров ($O = O^{2-}$, OH^-). Отрицательный заряд компенсируется за счет катионов Rb^+ . Топологический анализ *MT*-каркасов в моноклинных представителях показал, что он состоит из трех типов тайлингов [5]: $[3^2.4^2][4^2.8^2][3^2.4.6.8^4]$.

Основу кристаллической структур триклинных представителей семейства составляют открыто-разветвленные четырехчленные изолированные борофосфатные кольца, которые объединяются в каркас с помощью $M\text{O}_6$ -октаэдров [2]. Топологический анализ *MT*-каркаса, выполненный с использованием программы *TorusPro*, показал, что каркас содержит только один типа тайлинга – $[3^2.4^5.6^3.8^2]$.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю Аксенову С.М. (ФИЦ КНЦ РАН). Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-77-10065.

Литература

1. Ewald B., Huang Y.-X., Knip R. Structural chemistry of borophosphates, metalborophosphates, and related compounds // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007. V. 663. P. 1517–1540.
2. Yakubovich O., Steele I., Massa W., Dimitrova O. Genetic aspects of borophosphate crystal chemistry // *Z. Kristallogr.* 2013. B. 228. S. 509–519.
3. Li M., Verena-Mudring A. New developments in the synthesis, structure and applications of borophosphates and metalborophosphates // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. P. 2441–2458.
4. Engelhardt H., Borrmann H., Knier R. Crystal structure of rubidium vanadium(III) catena-[monohydrogenmonoborate-bis(monophosphate)], $RbV[BP_2O_8(OH)]$ // *Z. Kristallogr. - NCS.* 2000. 215. P. 203–204.
5. Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Боровикова Е.Ю. и др. Топологические особенности борофосфатов со смешанными каркасами: синтез, кристаллическая структура первого литиевого борофосфата алюминия $Li_3\{Al_2[BP_4O_{16}]\} \cdot 2H_2O$ и сравнительная кристаллохимия // *ЖСХ.* 2020. Т. 61. С. 1856–1881.



**Синтез и исследование циклометаллированных комплексов рутения (II) с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином и различными 1-фенил-2-арилбензимидазолами****Мишурицкий С.А., Лаврова М.А.***Студент, 3 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: santuramiro@gmail.com*

Поиск альтернативных источников энергии является одной из главных задач, стоящих перед мировым сообществом в двадцать первом веке. В 1991 году Брайан О'Реган и Михаэль Гретцель продемонстрировали сенсibilизированную красителем солнечную ячейку (DSSC) с эффективностью более 7% на основе нанокристаллического мезопористого диоксида титана с сорбированным на нем металлокомплексным фотосенсибилизатором [1]. Краситель является определяющей частью ячейки. Красители на основе комплексов рутения (II) на данный момент показывают рекордные значения эффективности работы ячейки. В состав красителя входят два типа лигандов: якорные, обеспечивающие связь с поверхностью полупроводника, и донорные лиганды, являющиеся донорами электронной плотности. В красителях-«чемпионах» в качестве донорных лигандов использованы лабильные изотиоцианатные группы, в связи с чем краситель не способен выдержать большое число циклов работы ячейки. Увеличить устойчивость комплексов можно с помощью введения в структуру комплекса пятичленного металлоцикла с ковалентной связью металл-углерод. Замена лабильного лиганда на 1-фенил-2-арилбензимидазол позволяет не только сделать комплексы инертнее, но и влиять на оптические и электрохимические свойства комплексов за счёт введения различных заместителей в арильный фрагмент бензимидазола, что синтетически легко осуществимо. В связи с этим целью нашей работы является синтез и исследование новых циклометаллированных комплексов рутения (II) с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином и различными 1-фенил-2-арилбензимидазолами.

В ходе работы синтезированы и исследованы комплексы рутения (II) состава $Ru(dmdcbp)_2(L-X)PF_6$, где X - различные заместители в арильном фрагменте бензимидазола (-H, -Cl, -F, -NMe₂, -NO₂, -CN, -CH₃, -CF₃, -OMe). Синтез включает в себя две стадии. На первой стадии проводили циклометаллирование. Навески $[Ru(p-cymene)Cl]_2Cl_2$, бензимидазола, KOH, KPF_6 , взятые в мольном соотношении 1:2:2:4 соответственно растворяли в безводном ацетонитриле, тщательно аргонировали и термостатировали в течение 72 часов при температуре 45°C. Неустойчивый к окислению на воздухе продукт реакции очищали методом колоночной хроматографии. На второй стадии синтеза вводили диметиловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина (dmdcbp). Продукт первой стадии и эфир в мольном соотношении 1:2 растворяли в метаноле и кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона в течение 5 часов. Продукт реакции очищали методом колоночной хроматографии, состав подтверждали с помощью ЯМР и масс-спектрометрии.

Оптические свойства комплексов изучены с помощью электронной спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии. Показано, что при увеличении донорности заместителя линия поглощения сдвигается в более длинноволновую область. Положение максимума полосы испускания немонотонно зависит от донорности заместителя. Окислительно-восстановительный потенциал пары Ru^{3+}/Ru^{2+} , определённый из данных циклической вольтамперометрии, уменьшается с увеличением донорности лиганда.

Литература

1. O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 19-73-00351



**Высококоэрцитивные наночастицы гексаферрита стронция, замещенного хромом и марганцем****Муравьев Д.В.¹, Слепцова А.Е.¹, Трусов Л.А.²***Студент, 1 курс бакалавриата*¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия**E-mail: denis2mur@gmail.com*

В наши дни магнитные материалы используются повсеместно. Важную роль играют магнитотвёрдые материалы, то есть магнитные материалы, обладающие большой коэрцитивной силой. Из них, например, изготавливают постоянные магниты, ленты для магнитной записи информации. Жидкости, полученные на основе таких материалов, используются в технике, электронике, а также находят широкое применение в медицине. Поэтому создание и исследование магнитотвёрдых материалов, а также улучшение их свойств являются актуальной задачей современной науки.

Существует не так много оксидных материалов, проявляющих магнитотвёрдые свойства при комнатной температуре. К таковым можно отнести ферриты некоторых переходных металлов. Однако их коэрцитивная сила обычно не превышает 5 кЭ. Другим магнитотвёрдым материалом является ε - Fe_2O_3 . Его коэрцитивная сила может достигать 20 кЭ, но синтез данного соединения представляет собой довольно сложный процесс, что делает его невыгодным для применения на производстве.

Ещё одним видом магнитных материалов являются гексаферриты М-типа состава $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Me – Sr, Ba, Pb). Их коэрцитивная сила может достигать 6 кЭ. Известно, что частичное замещение железа в структуре гексаферрита на ионы других металлов позволяет варьировать магнитные свойства материала. В недавней работе нашего коллектива был получен гексаферрит состава $\text{Sr}_{0.542}\text{Ca}_{0.458}\text{Fe}_{6.5}\text{Al}_{5.5}\text{O}_{19}$ с рекордными значениями коэрцитивной силы в 36 кЭ. Цитратно-нитратный метод синтеза, который был использован для этого, позволяет получать сильнозамещённые гексаферриты, однако размеры получающихся частиц варьируются в пределах 300 – 600 нм. Для получения наночастиц данный метод неприменим. Альтернативой является стеклокерамический метод синтеза. Но высокой степени замещения железа на алюминий данным способом достигнуть сложно, так как оксид алюминия, являясь условно стеклообразующим оксидом, остается в фазе стекла.

В данной работе предлагается получение стеклокерамическим методом наночастиц гексаферрита стронция, легированных хромом и марганцем. Была получена стеклокерамика составов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19} \cdot 12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19} \cdot 12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($x = 2, 4$). Показано, что фаза гексаферрита начинает кристаллизоваться при температурах отжига выше 650°C. Были измерены магнитные свойства материалов и установлена зависимость коэрцитивной силы вещества от температуры отжига. Было определено, что с увеличением температуры отжига коэрцитивная сила гексаферрита стронция увеличивается. Таким образом, наибольшее её значение было достигнуто при отжиге хром замещённого стеклокерамики $x = 2$ при 850°C и составила 7 кЭ. При отжиге марганец замещённых гексаферритов при больших температурах наблюдалось присутствие в образцах нескольких фаз: магнитотвёрдой и магнитомягкой. Предположительно, это может быть связано с образованием феррита марганца из-за перехода марганца в отличные от +3 степени окисления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-73-10129.





Синтез фторстаннатов щелочных металлов

Николаева А. В.

Студент, 1 курс специалитета

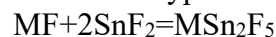
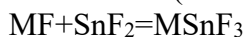
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nnik3003@bk.ru

Создание эффективных ионных проводников в настоящее время является одним из наиболее актуальных направлений в получении материалов. В частности, суперионные проводники находят широкое применение в различных электрохимических устройствах, включая твердотельные батареи, топливные элементы, датчики и электрохроматические дисплеи. Для использования в качестве таких проводников большой интерес представляют фторидные комплексы олова (II), так как они обладают исключительно высокими значениями ионной проводимости в твердом состоянии [2].

Из систем MF-SnF₂-H₂O (M=Na⁺, K⁺, Cs⁺, Rb⁺) можно выделить твердые фазы состава: MSnF₃ и MSn₂F₅. Аналогичные соединения описаны в диаграммах плавкости MF-SnF₂ [3].

Синтезы MSnF₃ и MSn₂F₅ в водном растворе проводили из стехиометрических количеств SnF₂ (ALDRICH), NaF (ОСЧ), CsF (ч.) в соответствии с уравнениями реакций:



Полученные из раствора путем охлаждения кристаллы промывали ледяной дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Порошковую рентгенографию проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (излучение CuK α) в диапазоне углов 2 θ 10-60° с шагом в 0.02°, усреднение в точке 1 с. Позиции пиков и их интенсивности нашли с помощью программы Profit [1]. Расчет межплоскостных расстояний и уточнение параметров кристаллической решетки провели с использованием программы Powder2 методом наименьших квадратов (МНК).

Полученный образец NaSn₂F₅ охарактеризован методом синхронного термического анализа ТГ-ДСК на установке STA 449 F1 Jupiter в инертной атмосфере (сухой азот). Измерения проводили в платиновом тигле до температуры 350°C. Нагревали со скоростью 5°C/мин, охлаждали со скоростью 40°C/мин. Установленная температура плавления для NaSn₂F₅ составила 286,3°C. Литературные данные по температуре плавления - 281±1°C [4].

Результаты индексирования дифрактограмм приведены в таб. 1. Кристаллографические данные согласуются с карточками №20-0292 и №71-1961 порошковой базы данных PDF соответственно для CsSn₂F₅ и NaSn₂F₅.

Таблица. 1. Структурные характеристики синтезированных пентафтордистаннатов

Образец	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Пространственная группа
CsSn ₂ F ₅	19.1(3)	12.4(2)	8.4(1)	Ромбическая сингония
NaSn ₂ F ₅	9.0(3)		13.7(0)	<i>P</i> 4 ₂ / <i>nbc</i>

Литература

1. Журов В. В., Иванов С. А. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 2. С. 239.
2. Подгорбунский, А., et al. Влияние фторидов элементов первой группы на ионную проводимость системы SnF₂-MF. // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук 2010 №5 С.12-17.
3. Посыпайко В.И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем // Металлургия. 1977.
4. Muhler, J. C., Stookey, G. K., & Beck, C. W. Preparation and Properties of Sodium Pentafluorostannite. Journal of Dental Research, 1967, V.46. №2 P. 380–383.



Применение анализа поверхности Хиршфельда для оценки невалентных взаимодействий на примере дихлорогидроурацила и перрената гистидиния
Новиков А. П.

Студент, 2 курс магистратуры

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

E-mail: tony.novickoff@yandex.ru

Анализ невалентных взаимодействий в соединениях дает ценные данные о свойствах соединений, как с точки зрения процессов распознавания, так и рецепторно-информационных цепочек, а также для межмолекулярных переносов энергии. Даже слабые межмолекулярные взаимодействия типа галоген-галоген влияют на появление у соединений таких свойств, как, например, люминесценция. Более слабая растворимость этих соединений по сравнению с аналогами, в которых эта связь отсутствует, также может объясняться наличием таких взаимодействий. Анализ ПХ позволяет определить не только классические водородные связи, но даже слабые межмолекулярные взаимодействия типа $\square \cdots \square$ и $\text{Hal} \cdots \text{Hal}$ и количественно оценить их вклад. Перренат-анион легко доступен и представляет большой интерес в ядерной медицине, как для диагностических, так и для терапевтических применений. Урацил и гистидин являются важным биологическими компонентами, в случае эффективного связывания с ReO_4^- могут быть перспективными доставщиками рения в клетки органов и тканей.

В настоящей работе были синтезированы в виде монокристаллов перренат гистидиния и дихлорогидроурацил (изотермическое испарение растворов перрената магния и азотистого оснований в HCl). При синтезе второго соединения $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$ выступал в качестве катализатора. Проведено их рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II) и анализ поверхности Хиршфельда в программе *CrystalExplorer17.5*.

Кристаллографические данные: $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (I): $a = 19.9042(10)$, $b = 6.6243(4)$, $c = 10.5636(7)$ Å, $\beta = 90.819(4)^\circ$, при 100 K, $Z = 8$, пр. гр. $C2/c$, $R1 = 0.0419$; $\text{NHis}(\text{ReO}_4)$ (II): $a = 9.2915(3)$, $b = 17.0748(5)$, $c = 19.5885(5)$ Å, при 100 K, $Z = 12$, пр. гр. $P2_12_12_1$, $R1 = 0.0318$.

В структуре I образуются 2 бифуркатные Н-связи. Гидроксогруппа выступает в качестве донора протона в бифуркатной связи с атомами кислорода разных молекул. NH находящаяся в орто-положении к атому углерода, связанному с гидроксильной группой, образует бифуркатную водородную связь, более слабую, чем предыдущая, с атомами кислорода двух других молекул. Водородные связи соединяют молекулы в двойные слои, параллельные плоскости (100). Галогенные связи соединяют слои вместе, формируя трехмерный каркас. При анализе ПХ было определено, что основной вклад в упаковку кристалла вносят контакты типов $\text{O} \cdots \text{N}/\text{N} \cdots \text{O}$, $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ и $\text{Cl} \cdots \text{N}/\text{N} \cdots \text{Cl}$.

Катионы в соединении II находятся в цвиттер-ионной форме за счет перехода атома водорода с карбоксильной группы на аминогруппу и дополнительно протонирован атом азота пятичленного кольца. В II присутствуют 3 кристаллографически независимые формульные единицы.

В структуре II образуется сложная система водородных связей, при этом все атомы азота кольца и аминогруппы катионов участвуют в ней. При анализе ПХ было определено, что основной вклад в межмолекулярные контакты в катионах вносят контакты типов $\text{O} \cdots \text{N}/\text{N} \cdots \text{O}$ и $\text{N} \cdots \text{N}$ и для анионов контакты $\text{O} \cdots \text{N}/\text{N} \cdots \text{O}$. Также было определено, что вклад различных типов контактов для трех катионов и анионов одинаковый. В обеих структурах отсутствуют \square -стэкинговые взаимодействия.

Проведенное исследование показало, что для изученных соединений анализ поверхности Хиршфельда дает более глубокое понимание природы межмолекулярных контактов по сравнению с традиционными подходами.

Координационные полимеры 3d-металлов с анионами фоточувствительных замещённых малоновых кислот**Новикова В.А.^{1,2}, Зорина-Тихонова Е.Н.², Вологжанина А.В.³, Ерёмченко И.Л.^{2,3}***Студент, 1 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*²*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*³*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия**E-mail: veronikanovikova02@mail.ru*

Химия координационных полимеров обширна и востребована во многих сферах. Новым этапом в развитии технологий может стать использование магнитных материалов нового поколения, создаваемых на основе молекулярных магнетиков, благодаря которым увеличится объем записываемой и хранящейся на носителе информации. Наиболее перспективными являются соединения, которые меняют магнитные свойства при внешнем воздействии на полимер из-за изменения его структуры. Для конструирования таких соединений, в частности, применяют лиганды с кратными связями, так как такие соединения способны вступать в реакцию твердофазного [2+2]-фотоциклоприсоединения под действием УФ-облучения.

Ранее было установлено, что циннамилиденмалоновая кислота [1] способна вступать в данную реакцию. Также перспективным объектом для получения фоточувствительных полимеров является аллилмалоновая кислота [2].

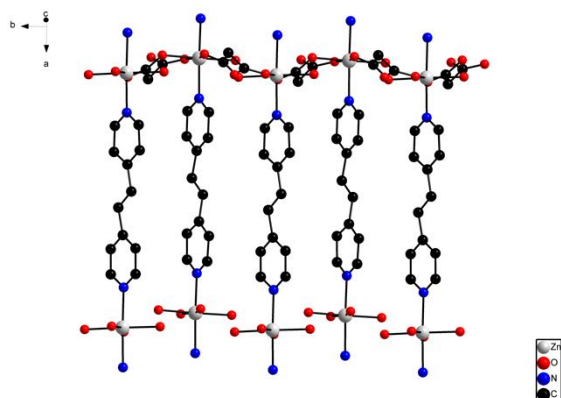


Рисунок 3. Фрагмент соединения $[Zn(bpe)(CinAm)]_n$ (7) по данным РСА.

Методом медленного смешения были получены соединения меди(II), марганца(II) и кобальта(II) с анионами аллилмалоновой кислоты (Amal) и N-донорными лигандами 1,2-бис-(4-пиридил)этиленом (bpe), 1,2-бис-(4-пиридил)этаном (bpa) и 4,4'-бипиридиллом (bpy) $\{[Cu(Amal)(bpe)] \cdot 2H_2O\}_n$ (1), $\{[Cu(Amal)(bpa)] \cdot 2H_2O\}_n$ (2), $[Mn_2(H_2O)_2(Amal)_2(bpe)]_n$ (3), $[Co_2(H_2O)_2(Amal)_2(bpy)]_n$ (4). Была проведена серия реакций с целью

получения координационных полимеров, содержащих ранее не использовавшиеся в качестве лигандов анионы циннамилиденмалоновой кислоты. В результате проведенной работы были

получены и выделены полимеры кобальта(II) и цинка(II) с анионами циннамилиденмалоновой кислоты и N-донорными лигандами $[Co(H_2O)(bpa)(CinAm)]_n$ (5), $\{[Co(H_2O)(bpy)(CinAm)] \cdot H_2O \cdot DMFA \cdot MeCN\}_n$ (6), $\{[Zn(bpe)(CinAm)] \cdot 2.5H_2O \cdot 0.5DMFA \cdot 0.5MeCN\}_n$ (7) (рис. 1).

Литература

1. Sh. Weathersby, B. Dinkelmeyer, R. Pike, S. Huffman, 2 + 2 Dimerization of cinnamylidene malonic acid: A structural and kinetic study // Tetrahedron Letters, 2018, 59, 3453.
2. A.D. Volodin, A.A. Korlyukov, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, A.V. Vologzhanina, Diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition of olefins in a 3D Zn (II) coordination polymer// Chem.Commun. 2018, 54, 13861.



Mg-содержащие Ni-обогащенные слоистые оксиды в виде крупнокристаллических частиц для литий-ионных аккумуляторов

Павлова А.Д., Мусеев И.А., Савина А.А., Абакумов А.М.

Стажер-исследователь

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: Al.Pavlova@skoltech.ru

Стремительное развитие рынка электромобилей и портативной электроники диктует спрос на создание новых катодных материалов для Li-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии. В этой связи повышенный интерес представляют материалы на основе слоистых оксидов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ с увеличенным содержанием никеля ($x \geq 0.6$). Так называемые Ni-обогащённые NMC обладают существенно большей электрохимической емкостью по сравнению с их предшественником LiCoO_2 , что имеет решающее значение для создания электромобилей с увеличенным запасом хода. Однако высокая потеря емкости таких материалов при длительном электрохимическом циклировании ограничивает их практическое применение. Считается, что эта проблема является следствием изменений в кристаллической структуре Ni-обогащённых NMC в процессе заряда/разряда. Данные изменения связывают с наличием нескольких фазовых переходов в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития. Они сопровождаются резким изменением межслоевого расстояния и приводят к существенной деформации кристаллической решетки. Это в свою очередь приводит к ухудшению механической целостности катода за счёт растрескивания вторичных частиц, при этом проникновение электролита внутрь частиц через микротрещины ускоряет процесс деградации материала.

Ранее было показано, что получение Ni-обогащённых NMC в виде крупнокристаллических частиц повышает их циклическую стабильность вследствие подавления процессов трещинообразования. При этом дальнейшее улучшение структурной стабильности этих катодных материалов возможно путём химической модификации катионной подрешетки.

Целью данной работы является получение крупнокристаллических Mg-допированных $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ образцов и изучение влияния Mg на их электрохимические характеристики.

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) в результате применения различных источников Mg в процессе синтеза были получены материалы с тремя вариантами пространственного распределения магния, а именно гомогенного, градиентного и отдельными Mg-обогащёнными областями.

Методами порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) и темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HAADF-STEM) было показано, что все полученные соединения кристаллизуются в ромбоэдрической структуре NaFeO_2 (пр. гр. $R\bar{3}m$). Морфология материалов и их форма огранки была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Следует отметить, что в зависимости от выбранной методики синтеза образуются кристаллы с разной формой огранки, при этом средний размер частиц остаётся постоянным и составляет 3-5 мкм. Длительное гальваностатическое циклирование Mg-допированных материалов показало их повышенную циклическую стабильность, при этом сохранение разрядной ёмкости составляет до 93% за 300 циклов при скорости циклирования 1С.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ) (Гранд № 20-13-00233).





Влияние гетероатома на спектральные свойства окса- и тиа- замещённых производных тетрафенилпорфирина

Плотникова А.О., Шелехова Д. А.

Студент, 2 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

E-mail: forwime19@gmail.com

Важной задачей современной неорганической химии является поиск путей создания новых материалов для высокочувствительных оптических сенсоров. Гетерозамещённые производные порфиринов (порфириноиды) обладают большим потенциалом в этой области [1-2]. С этой целью синтезированы моно-, ди- окса- и тиа- замещённые производные порфиринов, содержащие в реакционном центре донорные атомы кислорода и серы.

В данной работе исследованы электронные спектры поглощения (ЭСП) и спектрально-люминесцентные характеристики 21-тиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 21,23-дитиа-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксапорфирина и их цинковых комплексов в растворах при температуре 293 К. В качестве эталонного соединения использовали свободное основание 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и его цинковый комплекс. Найдены квантовые выходы флуоресценции и проанализирована взаимосвязь измеренных величин с природой и количеством гетероатомов в макроцикле.

Показано, что тушение флуоресценции гетеропорфиринов обусловлено эффектом внутреннего тяжелого атома, в качестве которого выступает гетероатом(ы) тиофенового или фуранового кольца. Установлено, что квантовые выходы флуоресценции для 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксапорфирина их цинковых комплексов также зависят от наличия донорных и акцепторных заместителей в структуре лигандов.

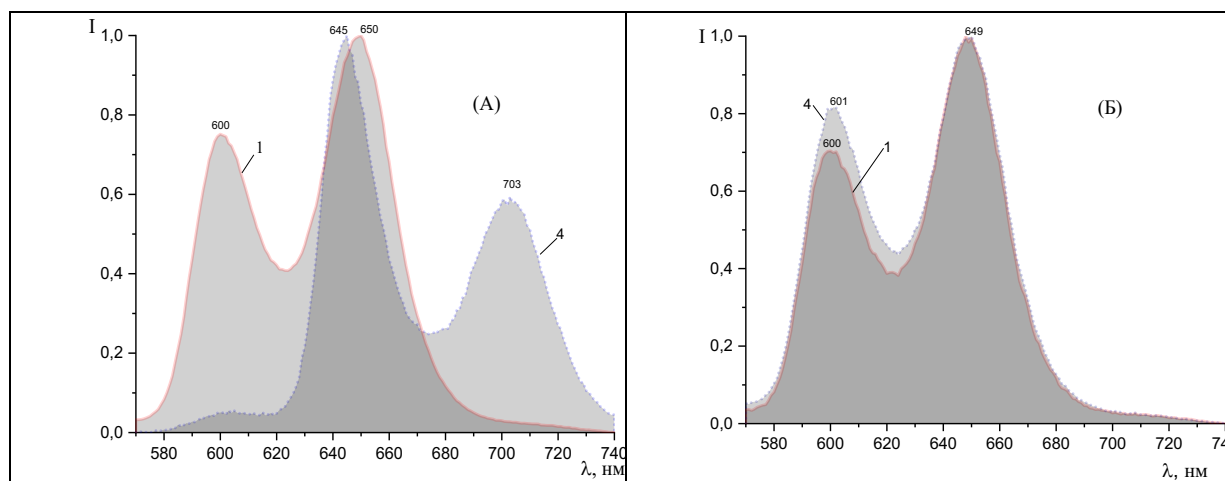


Рис. 1. (А). Спектры флуоресценции для ZnH_2P (1) и $ZnHOP$ (2) в толуоле $\lambda_{ex}=550$; (Б). для ZnH_2P (3) и ZnO_2P (4) в толуоле $\lambda_{ex}=550$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-03-00214-а).

Литература

1. Сырбу С. А. Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных свойств сульфопроизводных 5, 10, 15, 20-тетрафенил-21-тиа-и 5, 10, 15, 20-тетрафенил-21-оксапорфиринов в системе этанол-серная кислота / С.А. Сырбу, С.Г. Пуховская, Ю.Б. Иванова, А.С. Вашурин // Журн. общ. химии. – 2019. – Т. 89. – №. 2. – С. 258-264.
2. Lisowski J. Spectrochemical and electrochemical studies of 21-thiatetra (p-tolyl) porphyrin and its copper (II) complexes / J. Lisowski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażynski // Inorganica chimica acta. – 1989. – Т. 161. – №. 2. – С. 153-163.





Синтез твердых растворов на основе $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ со структурой оуэнсита

Полевик А.О.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: a.o.polevik@mail.ru

Сложные сульфидные материалы на основе минерала оуэнсита $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$ и его аналогов представляют большой интерес для исследований, поскольку демонстрируют необычные транспортные свойства [1-2]. Нами уже были синтезированы соединения $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ и $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ и показано, что подходы, основанные на стандартном описании зонной структуры в рамках жестких зон, не позволяют объяснить транспортные свойства, поэтому на этом этапе работы мы решали задачу синтеза твердых растворов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$, установления области гомогенности и анализа их кристаллической структуры с целью последующего изучения транспортных свойств и взаимосвязи состав-структура-свойство.

Методом высокотемпературного ампульного синтеза впервые были получены оуэнситы состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 14 \div 18$). Методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа было установлено, что область гомогенности составляет $13 \div 16$ атомов железа на формульную единицу. Составы вне области содержат FeS в качестве примеси в количестве менее 5%.

Для полученных образцов были уточнены параметры элементарной ячейки методом Ле Беля. Параметр элементарной ячейки соединения $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ хорошо согласуется с известным из литературы [1]. С увеличением числа атомов железа на формульную единицу параметр уменьшается. Линейная экстраполяция зависимости параметра элементарной ячейки от содержания железа на весь диапазон составов приводит к разнице в $0,12 \text{ \AA}$ между ожидаемым и известным из литературы параметром ячейки соединения $\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$ (рис. 1) [2]. Такое отличие может свидетельствовать о наличии нескольких областей существования твердых растворов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 13 - 25$), что требует дальнейшего изучения.

На следующем этапе работы предполагается синтез других твердых растворов оуэнситов с целью определения областей гомогенности в диапазоне составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 0 - 25$).

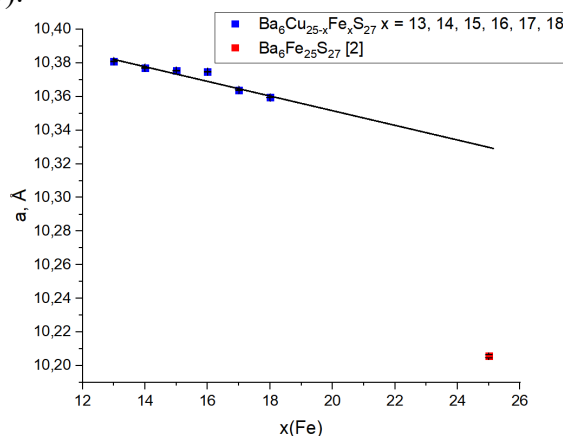


Рисунок 1. Зависимость параметра элементарной ячейки четверных оуэнситов от числа атомов железа на формульную единицу.

Литература

1. J. Llanos, C. Mujica, O. Wittke et al. // Journal of Solid State Chemistry. 1997, 128, p. 62-65.
2. T. E. Stacey, C. K. H. Borg, P. J. Zavalij and E.E. Rodriguez. // Dalton Transactions. 2014, 43, p. 14612-14624.



**Термическая устойчивость и сольватация ацетилацетоната марганца(III)****Пролубщиков И.В., Эшмаков Р.С.***Студент, 3 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: prolubshikoviv@gmail.com*

Ацетилацетонат марганца(III) $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ – важный продукт химической промышленности. Он используется как одноэлектронный окислитель фенолов, как электролит в проточных редокс-батареях, в качестве катализатора полимеризации алкенов и отвердевания алкидных эмалей, а также служит прекурсором для получения марганец-оксидных катодных материалов литиевых аккумуляторов. Свойства ацетилацетоната марганца(III) и оксидов, полученных на его основе, (например каталитическая активность) зависят от структуры соединения. В литературе приведены сведения о шести модификациях ацетилацетоната марганца(III). Получение той или иной модификации зависит от условий синтеза, в частности от типа растворителя, из которого производится кристаллизация. Сольватация при формировании структуры вещества может играть важную роль, потому изучение условий образования сольватов и их строения может быть полезным для управления структурой $\text{Mn}(\text{acac})_3$. К сожалению, данных об образовании сольватов в процессах перекристаллизации ацетилацетонатов металлов известно мало.

Термическим разложением $\text{Mn}(\text{acac})_3$ получают марганец-оксидные катодные материалы для литиевых аккумуляторов. Однако данные о термической стабильности (состав продуктов термодеструкции, состав пара) ацетилацетоната марганца(III) не отнесены к конкретному структурному типу вещества.

Задачами настоящей работы стали уточнение особенностей процесса термического разложения кристаллов β -модификации $\text{Mn}(\text{acac})_3$, а также изучение возможности образования сольватов ацетилацетоната марганца(III).

Термическое разложение β -формы ацетилацетоната марганца(III) изучалось методами ТГА, ДСК, состав продуктов разложения в сухой и влажной инертных атмосферах изучался методами РФА, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Было обнаружено, что термолиз протекает в три стадии. На первой стадии (140-240°C) происходит плавление и разложение $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с образованием безводного $\text{Mn}(\text{acac})_2$ и во влажной, и в сухой атмосферах. На второй стадии (300-400°C) в сухой атмосфере ацетилацетонат марганца(II) разлагается до смеси Mn_3O_4 и Mn_2O_3 ; во влажной – до MnO .

На третьей стадии (500-550°C) в сухой атмосфере образуется смесь MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и углерода, а во влажной протекает частичное окисление MnO до Mn_3O_4 парами воды.

Образование сольватов $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с хлороформом было подтверждено масс-спектрометрическим анализом, по результатам которого при исследовании образцов кристаллов, полученных из раствора в хлороформе, были обнаружены частицы, соответствующие связанному растворителю. При гравиметрическом исследовании сольвата был установлен его состав, соответствующий формуле $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$. Также с помощью ИК-спектроскопии было проведено исследование раствора ацетилацетоната марганца(III) в хлороформе, по результатам которого было обнаружено смещение полосы поглощения, соответствующей колебанию C-H связи в CHCl_3 , что является следствием взаимодействия молекул хлороформа с молекулами растворенного вещества, т.е. говорит об образовании сольватов $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с CHCl_3 в растворе.





Получение пероксида водорода в ходе фотокатализа в присутствии материалов на основе брукита

Ревенко А.О.

Студент, 4 курс бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: arevenko27@gmail.com

Диоксид титана привлекает большое внимание научного общества в следствии его высоких фотокаталитических свойств. Он используется для очистки водных растворов органических веществ, восстановления углекислого газа и разложения воды. Для увеличения фотокаталитической активности, используют композиционные материалы на основе диоксида титана с различные наночастицами. Стоит отметить, что в ходе процесса фотокатализа в водном растворе могут образовываться пероксид радикалы, которые выступают в качестве окисляющих молекул, что может быть использовано в различных областях.

Иммуноферментный анализ является способом определения органических веществ, работающий за счёт ферментативных меток, в качестве которой может выступать пероксидаза хрена. В ходе анализа органические молекулы переходят в окисленное окрашенное состояние, которое детектируется спектрофотометрическими методами. Для запуска механизма действия пероксидазы хрена требуется наличие H_2O_2 , однако, его непосредственное добавление может привести к разрушению молекул субстрата. Поэтому получение пероксида водорода в растворе субстрата *in situ* является актуальной задачей, что может быть решено использованием композитов на основе брукита.

Таким образом, в данной работе исследована генерация пероксида водорода *in situ* в ходе фотокаталитической реакции с использованием композитов на основе диоксида титана модификации брукита.

Объектом исследования был выбран брукит, как одна из модификаций диоксида титана, а также композиты на его основе с металлическими наночастицами, таких как золото и серебро, и слоями восстановленного оксида графена. Ранее нами была показана высокая фотокаталитическая активность данных композитов. В ходе работы были получены образцы брукита с помощью гидротермальной обработки лактатного комплекса титана в присутствии мочевины. После этого наночастицы золота и серебра осаждали из растворов $HAuCl_4$ и $AgNO_3$ химическим восстановлением. Образцы были охарактеризованы с помощью РФА, ПЭМ, причём наилучшими методами восстановления оказались цитратный метод для серебра и щелочной метод для золота. Восстановленный оксид графена был получен с использованием модифицированного метода Хаммерса в присутствии ортофосфорной кислоты с последующим восстановлением в гидротермальных условиях.

Для исследования генерации пероксида водорода в ходе фотокаталитической реакции был использован 3,3',5,5'-тетраметилбензидин, как классический субстрат для пероксидазы хрена. Было выяснено, что в ходе фотокаталитической реакции с использованием композитов на основе брукита генерируется пероксид водорода, присутствие которого способствует окрашиванию органического субстрата, которое фиксировалось спектрофотометрически. Скорость генерации перекиси водорода была описана константами образования и разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 19-03-00901-а)



**Тройные слоистые гидроксиды РЗЭ состава $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$** **(Ln = Gd, Y): области существования и инкапсуляция лекарств****Родина А.А.¹, Япрынцев А.Д.²***Студентка, 1 курс магистратуры*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
Москва, Россия**E-mail: anfisarodina98@gmail.com*

Соединения РЗЭ являются перспективными материалами для биомедицинских приложений (люминесцентные биометки, биосенсоры, антиоксиданты и контрастирующие агенты для биовизуализации), поскольку обладают выраженными магнитными и люминесцентными свойствами. Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — уникальный класс слоистых малотоксичных соединений РЗЭ, обладающих анионообменными свойствами, что позволяет сочетать в таких материалах возможность доставки лекарственных средств с дополнительной функционализацией за счет люминесцентных и магнитных свойств катионов лантанидов. Особый интерес представляют слоистые гидроксиды гадолиния-эрбия-иттербия и иттрия-эрбия-иттербия, фторирование и термическая обработка которых приводит к получению ап-конверсионных люминофоров — перспективных материалов для биовизуализации. Матрицей для ап-конверсионных катионов эрбия и иттербия выбран иттрий, как самый дешёвый из РЗЭ, и гадолиний, как главный компонент контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.

Целью данной работы стало определение области существования твердых растворов состава $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Y), а также оценка возможности использования полученных соединений для инкапсулирования лекарств. Задачи работы включали 1) гидротермальную обработку (140 °С, 4 часа) смеси водных растворов ГМТА (10 мл 0.143 М), хлорида натрия (10 мл 1М) и хлоридов РЗЭ в заданных соотношениях 2) взаимодействие слоистого гидроксохлорида (СГХ) гадолиния с водными растворами метотрексата (противоопухолевого препарата) при различной температуре (25-120 °С) 3) анализ состава, структуры и свойств объектов исследования с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), ИК- и УФ-видимой спектрофотометрии.

В результате работы показано, что в случае гидролиза хлорида эрбия или иттербия кроме фаз СГХ РЗЭ образуются неизвестные соединения. Однако гидролиз хлорида иттербия или эрбия в присутствии (> 50 мол. %) хлоридов иттрия или гадолиния давал чистые фазы СГХ РЗЭ. Показано линейное изменение объема элементарной ячейки для СГХ РЗЭ в области составов $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{YEr}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{YYb}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{GdEr}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{GdYb}(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, что указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов в указанных областях составов.

Впервые в слоистый гидроксид гадолиния интеркалированы молекулы метотрексата и изучены кинетические особенности их высвобождения в присутствии растворов, имитирующих физиологические. Показано, что время полного высвобождения молекул метотрексата из слоистого гидроксида гадолиния сокращается с 20 ч в присутствии хлорид-анионов до 20 мин в присутствии гидрофосфат-анионов.



Синтез и исследование полиядерных комплексов в системе М-Ni с изолейцином и аспарагином

Саварец А.Р., Долженко В.Д.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют широкую сферу применения благодаря своим уникальным магнитным и люминесцентным свойствам, в связи с этим разработка способов разделения РЗЭ является актуальной научной задачей. Трудности разделения РЗЭ возникают из-за близких химических свойств лантанидов в одинаковых степенях окисления, что приводит к сложности их разделения простыми химическими методами. Существующие на сегодняшний день методы разделения лантанидов основаны на многократном повторении процессов экстракции или ионного обмена и предполагают использование дорогих, химически неэффективных и неэкологичных соединений [1]. В качестве альтернативы можно предложить использование жесткого каркаса с полостью заданного размера, для селективного извлечения ионов лантанидов. Полиметаллические каркасы $\{M(A)_2\}_6$ (где М – лантаниды и лантан, А - аминокислота), стабилизированные крупными катионами отвечают заданным требованиям жесткости, однако в настоящий момент отсутствуют подходы для варьирования размеров полости [2].

В работе синтезированы новые катионные комплексы состава $[M\{Ni(Le)_2\}_6]^{3+}$, где Le – L-изолейцин, М – ряд La-Gd и $[M\{Ni(Asn)_2\}_6]^{3+}$, где Asn – L-аспарагин, М – ряд La-Sm. Методом ЭСП изомольярных растворов изучено изменение устойчивости катионного комплекса в растворе в ряду М. Полиядерные гетерометаллические катионы выделены из раствора в виде солей с небольшими неорганическими анионами NO_3^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , I^- . Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК, ДТА, ICP-MS. Изучено влияние природы растворителя на синтез комплексов $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$.

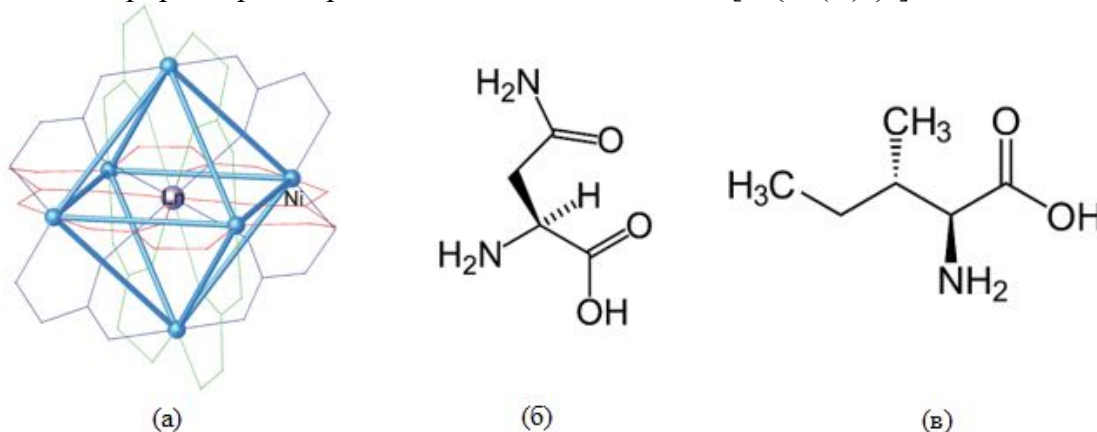


Рисунок 1. Структура $[M\{Ni(A)_2\}_6]^{3+}$ (а), L-Аспарагин (б), L-Изолейцин (в).

Литература

1. Wang L. et al. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid //Hydrometallurgy. – 2010. – Т. 101. – №. 1-2. – С. 41-47.
2. Xiang S. C. et al. Controllable Assembly, Structures, and Properties of Lanthanide-Transition Metal-Amino Acid Clusters //Controlled Assembly and Modification of Inorganic Systems. – 2009. – С. 161-206.



Разработка способа получения металл-органических каркасных материалов на основе стронция, применимых в бионанотехнологии

Сергородцева А.В., Водяшкин А.А.

Студентка, 1 курс магистратуры

Российский университет дружбы народов, Институт биохимической технологии и нанотехнологии, Москва, Россия

E-mail: Sergorodceva.1997@mail.ru

Разработка методов получения металл-органических каркасных структур (МОКС) на основе стронция является новым и перспективным направлением в нанотехнологии и бионанотехнологии [1]. В частности, металл-органический формиат стронция относится к гибридным соединениям и обладает сочетанием уникальных свойств, таких как высокая сорбционная способность, активно развитая поверхность, возможность химической модификации, высокая термическая и химическая устойчивость [2]. МОКС формиата стронция может применяться в различных сферах, таких как катализ (изготовление высокодисперсных гетерогенных катализаторов), адсорбции (очистка и хранение газов, изготовление селективных мембран), для хранения и преобразования энергии [3]. Целью данной работы является изучение влияния различных факторов синтеза на свойства получаемых МОКС.

Основным методом получения МОКС формиата стронция был выбран сольватермальный синтез. В ходе работы было изучено влияние различных факторов синтеза МОКС: а) время реакции б) температура, в) тип растворителя. Кроме того, была изучена возможность модификации структуры МОКС с помощью включения в синтез дополнительных стадий, таких как обработка ультразвуком и микроволновое излучение.

Морфология получаемых металл-органических каркасных структур на основе стронция является основополагающим фактором, влияющим на физико-химические свойства, поэтому для всех образцов было проведено исследование кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа (XRD). Кроме того, для определения размера и формы МОКС формиата стронция использовалась сканирующая электронная микроскопия. МОКС обладают большой удельной поверхностью, поэтому были проведены исследования по определению сорбционной способности образцов, полученных при разных условиях. Одним из основных направлений применения различных МОКС, в том числе и формиата стронция, является использование в качестве носителя других агентов (катализаторов, инициатора) для проведения процесса с которыми зачастую требуются такие условия, как повышенная температура и давление. В связи с этим полученные образцы были изучены с помощью термогравиметрического анализа, и сформулированы выводы о возможности применения в различных системах. Отличительной особенностью МОКС формиата стронция является биологическая активность. В ходе работы были проведены эксперименты по определению антибактериальной активности по отношению к *S. aureus (MRSA)* и *E.coli*.

Проведен сравнительный анализ по физико-химическим показателям МОКС формиата стронция, синтезированных при различных условиях, сформулированы основные факторы, оказывающие влияние на свойства получаемых металл-органических каркасных материалов на основе стронция.

Литература

1. Li, Z., Li, Z., Li, S. Potential application development of Sr/HCOOH metal organic framework in osteoarthritis.//Microporous and Mesoporous Materials, 109835. 2019.
2. Khansari, A., Telfer, S. Large pore isorecticular strontium-organic frameworks: syntheses, crystal structures, thermal and luminescent properties.//Crystal Growth & Design. 2018.
3. Asgharnejad, L., Abbasi, A. Synthesis and structure of three new alkaline earth metal-organic frameworks with high thermal stability as catalyst for Knoevenagel condensation.//Crystal Growth & Design. 2019.



Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства новых комплексных соединений лантанидов на основе 1-(карбоксиметил)-1H-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты

Сидорук А. В., Лунёв А.М., Гончаренко В.Е., Белоусов Ю.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: avs_1999@mail.ru

Исторически лантаноиды принято разделять на две подгруппы: «цериевую» для «лёгких» лантаноидов и «иттриевую» для «тяжёлых». Вследствие лантаноидного сжатия и других фундаментальных закономерностей возникает периодичность изменения некоторых свойств внутри лантаноидного ряда, что и обуславливает сильные структурные различия между однотипными соединениями редких земель. Тем не менее, в пределах одной подгруппы существуют изоструктурные комплексные соединения.

В настоящей работе исследуются координационные соединения на основе 1-(карбоксиметил)-1H-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты (H_3L) и лантаноидов состава $LnL \cdot xH_2O$. Кристаллические структуры комплексов европия, диспрозия и иттербия определены методом РСА. Согласно данным РФА, одну изоструктурную группу представляют металлорганические каркасные полимеры (MOF) группы «лёгких» лантаноидов (La-Tb) состава $LnL \cdot 2H_2O$, а другую – комплексы ряда Dy-Yb ($LnL \cdot H_2O$), являющиеся 2D-полимерами. Изоструктурность некоторых соединений перспективна для создания смешаннометаллических комплексов, которые применяются в сенсорных, люминесцентных и магнитных материалах.

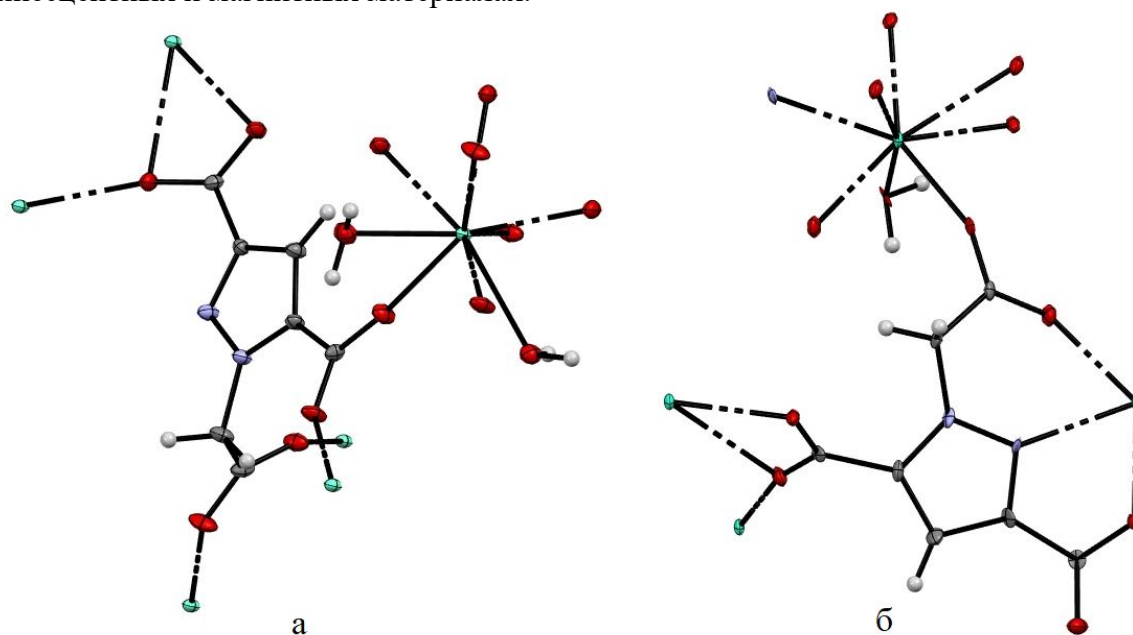


Рисунок 4. Кристаллическая структура комплексов (а) европия, (б) диспрозия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00263.



Гидротермальный метод синтеза катодного материала $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов

Скворцова И., Орлова Е.Д.

Студентка, 1 курс магистратуры

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: irina_98nis@outlook.com

Современные тенденции развития катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов включают переход от материала катода первого поколения LiCoO_2 к слоистым оксидам переходных металлов с повышенным содержанием никеля $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$). Ni-обогащенные NMC, обладая существенно большей плотностью энергии (>800 Втч/кг), тем не менее сильно ограничены в практическом применении из-за высокой потери ёмкости при электрохимическом циклировании с извлечением более 80-90% лития. Как известно, методика синтеза определяет размер и морфологию частиц материала, что, в свою очередь, отражается на величине и деградации разрядной ёмкости. Среди многочисленных методов синтеза, используемых для получения слоистых оксидов, наиболее часто используется метод соосаждения карбонатного или гидроксидного прекурсора с последующим высокотемпературным отжигом с источником Li. Несмотря на ряд достоинств, данный метод синтеза является, пожалуй, самым сложным с точки зрения подбора оптимальных экспериментальных параметров, а также требует применения реактора особой конструкции.

В связи с этим данная работа посвящена разработке и оптимизации альтернативного соосаждению метода гидротермальной обработки $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811), а также установлению влияния условий синтеза на кристаллическую структуру и морфологию и электрохимические свойства полученных катодных материалов.

В ходе работы исследовано влияние концентрации сульфатов d-металлов, глицина, выступающего в качестве комплексообразователя, а также температуры и времени гидротермальной обработки на фазовый состав, гомогенность распределения элементов и электрохимические свойства. Установлено, что повышение температуры гидротермальной обработки и увеличение концентрации глицина приводит к гомогенному распределению переходных металлов в $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$, увеличение времени синтеза от 6 до 24 часов приводит к уменьшению количества антиструктурных дефектов $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$ (3.8% и 1.3%) и к увеличению размера первичных частиц от 300 до 700 нм. Полученный по оптимизированной методике катодный материал демонстрирует разрядную ёмкость при C/10 ($C=200$ мАч/г) - 207, C/5 - 196 мАч/г, C/2 - 186 мАч/г, 1C - 162 мАч/г (2.7-4.3 В отн. Li/Li^+), с сохранением разрядной ёмкости 90% за 100 циклов при скорости циклирования 1C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 20-13-00233.





**Магнитотвердые частицы высоколегированного ионами
Al, Cr и Mn гексаферрита стронция**
Слепцова А.Е.¹, Трусов Л.А.²

Студентка, 2 курс магистратуры

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук
о материалах, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, Россия*

E-mail: sleptsovaanastasia@gmail.com

Гексаферриты М-типа благодаря высокой химической стабильности и низкой себестоимости являются наиболее крупнотоннажным материалом для магнитной индустрии. Увеличение коэрцитивной силы необходимо для расширения их практического использования. Одним из немногих оксидных материалов с коэрцитивной силой более 20 кЭ является фаза ε -Fe₂O₃, но из-за сложного метода синтеза она не находит промышленного использования. Альтернативой данному соединению могут стать гексаферриты М-типа с частичным замещением железа на другие ионы. Однако получение гексаферритов с высокой степенью замещения требует проведение синтеза при высоких температурах, что, как правило, приводит к росту полидоменных частиц и падению коэрцитивной силы. Поэтому важной задачей является подобрать оптимальные условия синтеза для получения однодоменных частиц гексаферрита стронция.

Методом самовозгорания цитратно-нитратного расплава были получены пористые прекурсоры составов SrFe_{12-x}Al_xO₁₉, SrFe_{12-x}Cr_xO₁₉ и SrFe_{12-x}Mn_xO₁₉ (x = 0 – 8). Показано, что наличие пористой структуры существенно ограничивает диффузию и позволяет получать однодоменные частицы гексаферрита стронция даже при температуре отжига 1200°C. Следствием такого высокотемпературного отжига является получение однофазных и малодефектных магнитных частиц. Замещение ионов железа на Al, Cr и Mn приводит к падению намагниченности насыщения, что ведет к росу коэрцитивной силы материала. Наибольший прирост коэрцитивной силы наблюдается при легировании гексаферрита алюминием. Так, при степени замещения x = 5,5 коэрцитивная сила достигает 27,7 кЭ. Однако с увеличением температуры отжига гексаферрита, замещенного марганцем, происходит падение коэрцитивной силы. Согласно данным РФА, образец, полученный отжигом при 1200°C, имеет примесь феррита марганца. Вероятно, высокая температура отжига ведет к переходу марганца в степень окисления 2+, вследствие чего преимущественно образуется фаза феррита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-73-10129.



Циклометаллированные комплексы иридия(III) с N-бензилбензимидазолами: синтез, строение и оптические свойства

Смирнов Д.Е.,^{1,2} Беззубов С.И.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа
ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: danza4077@gmail.com

Циклометаллированные инертные комплексы иридия(III) могут быть рассмотрены как потенциальная замена комплексам Ru(II) в качестве фотосенсибилизатора в солнечных элементах. На данный момент, основными проблемами внедрения этих комплексов является недостаточное светопоглощение в видимой области спектра и высокие окислительно-восстановительные потенциалы.

Ранее в нашей лаборатории были исследованы комплексы, содержащие в качестве циклометаллированных (C[^]N) лигандов 2-арил-1-фенилбензимидазолы. При этом модификации подвергался только циклометаллированный фрагмент бензимидазола. Заменяя C[^]N лиганды на 2-арил-1-бензилбензимидазолы, появляется возможность варьировать заместители как в бензимидазольном, так и в циклометаллированном фрагменте, что позволяет расширить уже существующие гипотезы о влиянии заместителей на свойства комплексов. В качестве якорного (N[^]N) лиганда был выбран 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, который оказался наиболее оптимальным для рутениевых аналогов

Практическая часть выполнялась в 4 этапа. Сначала в 2 стадии были синтезированы и охарактеризованы ЯМР-спектроскопией C[^]N лиганды. После этого, из хлорида иридия(III) были получены димерные нейтральные комплексы [Ir(L)₂Cl]₂ из которых были получены ЦМК иридия [Ir(L)₂(N[^]N)]⁺

Полученные комплексы были охарактеризованы 1H ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентной спектроскопией. Для большинства комплексов были получены монокристаллы, изученные при помощи рентгеноструктурного анализа.

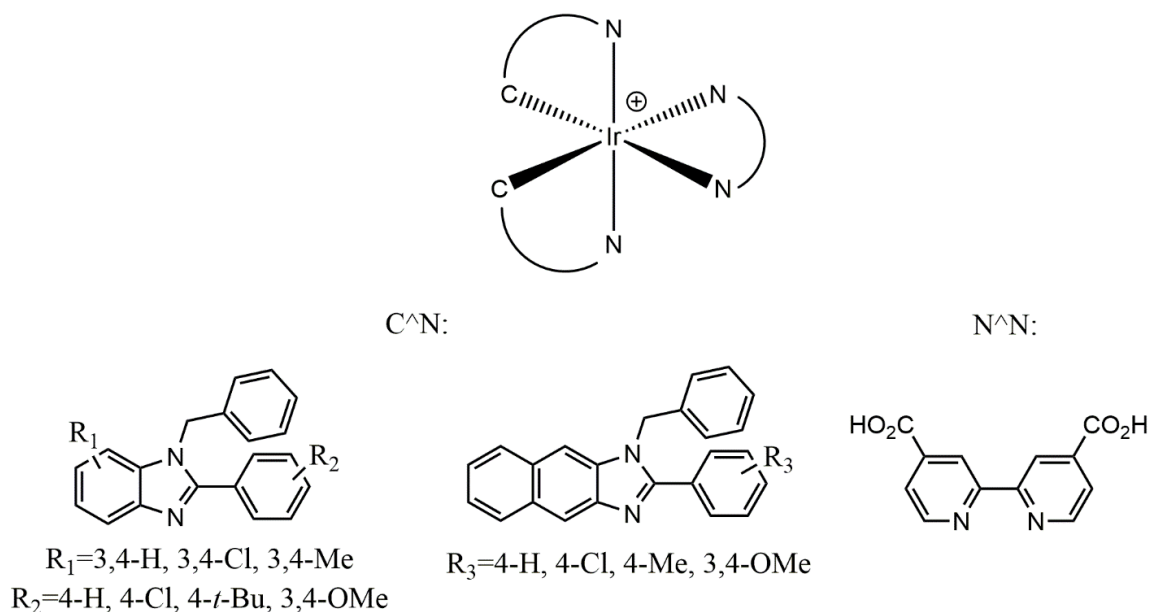


Рис. 1. Комплексы, исследуемые в работе.

Исследование комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиридил-замещенными нитронилнитроксилами методами магнетохимии и рентгеноструктурного анализа

Смирнова К. А.

Студент, 4 курс бакалавриата
Новосибирский государственный университет,
физический факультет, Новосибирск, Россия
E-mail: k.smirnova1@g.nsu.ru

Соединения $\text{Cu}(\text{II})$ с пиридил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами демонстрируют эффекты, сходные со спин-кроссовером [1]. Подобные системы перспективны и могут быть использованы в качестве молекулярных устройств, например, индикаторов или переключателей. Температура и характер спинового перехода в таких соединениях определяются заместителями, как в нитронилнитроксильном фрагменте, так и в пиридиновом цикле.

Целью данной работы является исследование методами магнетохимии и рентгеноструктурного анализа новых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитронилнитроксилами, содержащими тиофенил, пропил, хлор, фенил и трифторметил в качестве заместителей в пиридиновом фрагменте.

Установлено, что кристаллическая структура исследованных комплексов образована биядерными молекулами $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$, в которых радикал выполняет мостиковую функцию за счет координации атомом O нитронилнитроксильного фрагмента и атомом N пиридинового цикла (рис. 1а). Проведенное магнетохимическое исследование показало наличие фазового перехода в комплексах с тиофенил- и фенил-пиридил-замещенными нитронилнитроксилами: при понижении температуры происходит значительное изменение магнитного эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$ в интервале температур 220–140 К (рис. 1б) и 300–100 К соответственно.

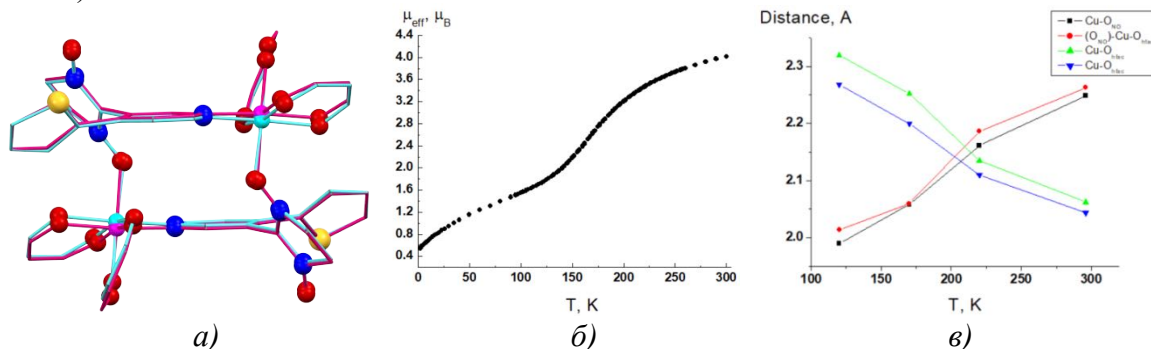


Рис. 1. Строение $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$ с тиофенильным заместителем при $T = 296$ К (розовый) и 120 К (голубой) (а); температурные зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (б) и избранных межатомных расстояний (в)

Монокристалльные рентгеноструктурные эксперименты в интервале температуры 296 – 120 К для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]_2$ с тиофенильным заместителем в лиганде позволили установить, что основные структурные изменения происходят внутри координационного полиэдра $\text{Cu}(\text{II})$: с понижением температуры расстояния $(\text{O}_{\text{NO}})\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$ и $\text{Cu}-\text{O}_{\text{NO}}$ уменьшаются, в то время как расстояния $\text{Cu}-\text{O}_{\text{hfac}}$, наоборот, увеличиваются (рис. 1в). Таким образом, спиновый переход при 220–140 К (рис. 1б) обусловлен сменой обменного взаимодействия между спинами иона $\text{Cu}(\text{II})$ и нитронилнитроксилом со слабого ферромагнитного на сильное антиферромагнитное в результате изменения координации нитронилнитроксильного радикала с аксиальной на экваториальную

Литература

1. Tolstikov S. E. et al. Heterospin complex showing spin transition at room temperature //Polyhedron. – 2015. – Т. 100. – С. 132-138.

**Синтез и исследование фторидофосфатов состава $\text{Li}_{2-y}\text{Na}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$** **Соловьева М.А., Черкащенко И.Р.***Студентка, 2 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: mariamansikka@mail.ru*

Соединения с оксоанионными группировками зарекомендовали себя как перспективные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Интересным представителем данного класса является фторидофосфат лития-кобальта (II), обладающий привлекательными удельными характеристиками в качестве катода (удельная емкость 287 мАч/г в расчете на 2 экв. Li, рабочий потенциал >5 В отн. Li/Li^+). Однако в отсутствие коммерчески доступных электролитов, способных работать при столь высоких потенциалах, исследование электрохимических свойств $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ оказывается затруднено. Для решения данной проблемы предложено проводить частичное замещение кобальта на железо, обладающее более низким окислительно-восстановительным потенциалом пары $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$, что было осуществлено твердофазным методом [1], однако полученный материал не показал приемлемой электрохимической активности. В отличие от твердофазного синтеза, сольвотермальный подход позволяет контролировать морфологию получаемых частиц, что во многом определяет электрохимические характеристики материала.

Ранее в лаборатории была разработана методика сольвотермального синтеза замещенных фторидофосфатов состава $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ (пространственная группа Pnma, параметры ячейки: $a = 10.466(2)$ Å, $b = 6.4013(15)$ Å, $c = 10.892(2)$ Å, $V = 729.7(3)$ Å³), позволяющая, однако, внедрить лишь порядка 10% железа в подрешётку d-металла. Целью данной работы являлся синтез соединений с замещением бóльшего количества Co на Fe с помощью частичного замещения Li на Na, используя сольвотермальный подход, т.к. в настоящий момент известны только твердофазные методы получения фторидофосфатов состава $\text{Li}_{2-y}\text{Na}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ [2].

Для синтеза $\text{Li}_{2-y}\text{Na}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ нами было предложено два подхода: использование ПАВ, содержащего Na (карбоксиметилцеллюлоза) (Pnma, параметры ячейки: $a = 10.476(2)$ Å, $b = 6.3977(15)$ Å, $c = 10.918(2)$ Å, $V = 731.7(2)$ Å³) и непосредственное замещение Li на Na с использованием соответствующих гидроксидов (Pnma, параметры ячейки: $a = 10.531(4)$ Å, $b = 6.432(2)$ Å, $c = 11.019(4)$ Å, $V = 746.3(6)$ Å³). Изменение параметров элементарной ячейки по сравнению с $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ позволяет сделать предположение о частичном замещении элементов с меньшим радиусом в структуре. Для полученных образцов были проведены электрохимические измерения (скорость циклирования C/10, электролит: 1 М LiBF_4 в смеси сульфолан:этилацетат 1:1).

Литература

1. Khasanova N. R. et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}$ (M= Fe, Mn) cathode materials //Beilstein journal of nanotechnology. – 2013. – Т. 4. – №. 1. – С. 860-867.
2. Fedotov S. S. et al. Synthesis, structure and electrochemical properties of $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ fluoride-phosphate //Journal of Solid State Chemistry. – 2016. – Т. 242. – С. 70-77.



Структура и оптические свойства комплексов лантаноидов с трифторметилсодержащими β -дикетонами

Соловьёва Я.В.,¹ Пузырев И.С.,² Пестов А.В.²

Студентка, 1 курс магистратуры

¹Уральский федеральный университет,

химический факультет, Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

Екатеринбург, Россия

E-mail: yana-soloveva-1998@mail.ru

Фотофизические свойства ионов лантаноидов неизменно представляют большой интерес вследствие их широкого применения в устройствах отображения, люминесцентных датчиках, зондах для клинического использования, лазерах, оптических усилителях, молекулярных устройствах преобразования света и т.д. [1]. Соединения на их основе уникальны благодаря способности ионов Ln^{3+} испускать свет в очень широком спектральном диапазоне от синего (Tm^{3+} , около 450 нм) до ближнего инфракрасного (Er^{3+} , около 1550 нм), обычно в виде узких спектральных полос. Экстенсивное исследование комплексов лантаноидов с новыми органическими лигандами, действующими как антенны, собирающие возбуждающий свет и передающие энергию центральному иону [2], имеет большое значение.

Постоянный интерес к β -дикетонатам лантаноидов обусловлен высокими молярными коэффициентами лигандов, высокой квантовой эффективностью, эффективной передачей внутримолекулярной энергии центральному иону.

В настоящей работе синтезирован ряд новых комплексов лантаноидов с трифторметилсодержащими β -дикетонами, изучено их строение методом РСА, а также оптические свойства.

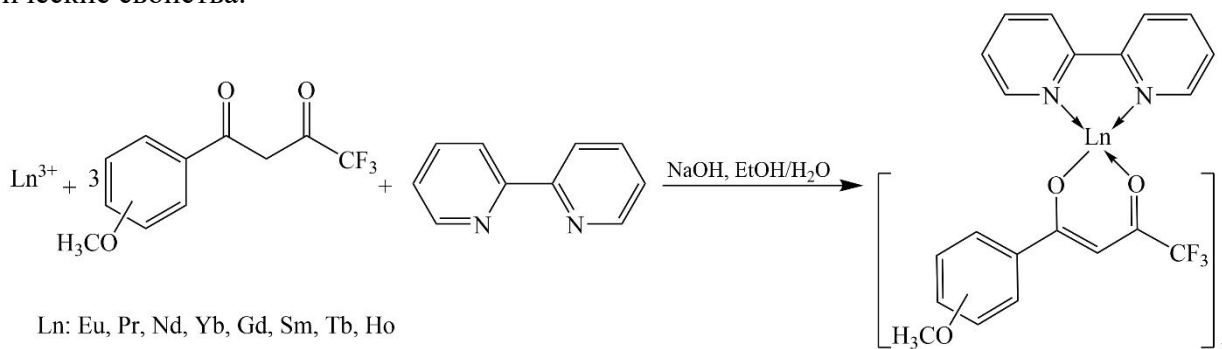


Схема 1. Синтез β -дикетонатов лантаноидов

Литература

1. Shi, J. Crystal structure and highly luminescent properties studies of bis- β -diketonate lanthanide complexes // *Inorganic Chemistry*. 2013, p. 5013–5022.
2. Huang, C. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. 2010, p. 571.



Синтез твердых растворов $\text{SrFe}_x\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_{3-\delta}$, влияние атомов ниобия на валентное состояние атомов железа и исследование теплового расширения полученных растворов

Солунина А.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alexandra.solunina@mail.ru

Перовскитоподобные структуры с электронной проводимостью являются интересным классом функциональных материалов ввиду возможности их использования в качестве электродных материалов в топливных элементах, кислородных насосах, газовых сенсорах и др. Изучение растворов на основе титанатов щелочноземельных металлов приобрело большую популярность, так как материалы на их основе тоже имеют хорошие характеристики, но по стоимости значительно более выгодны, нежели другие, а значит, такие материалы будут перспективны в их использовании в промышленности. Согласно статье [1], в которой собраны электрофизические характеристики титанатов щелочноземельных материалов с различными допантами, из титанатов щелочноземельных металлов выгодно выделяется титанат стронция, а из допирующих элементов – железо.

Анализ образцов $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 < x < 0.10$) [2] показал, что Fe^{3+} в таких соединениях частично переходит в Fe^{4+} , что приводит к уменьшению их электронной проводимости.

Для стабилизации трехвалентного железа было принято решение синтезировать новые твердые растворы на основе титаната стронция с добавлением в равных пропорциях Fe^{3+} и Nb^{5+} . В качестве второго допанта был выбран именно пятивалентный ниобий, поскольку он, с одной стороны, компенсирует заряд, сводя к минимуму возможность изменения валентного состояния железа, а с другой стороны, обладает радиусом близким Ti^{4+} , а значит, не должен вызывать сильные искажения в кристаллической решетке.

Таким образом, керамическим методом были синтезированы новые твердые растворы - $\text{SrFe}_x\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-2x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,1$).

Структура исследуемых образцов была проанализирована в интервале температур 298-1373 К при помощи высокотемпературной рентгенографии по методу Ритвельда [3]. Были получены значения коэффициентов теплового расширения и показано их сходство с КТР образцов только с железом.

Также соединения были проанализированы методом Мёссбауэровской спектроскопии, что позволило доказать наличие в образцах только трехвалентного железа.

Все исследования проведены под контролем научного руководителя к. х. н., доцента кафедры общей и неорганической химии СПбГУ Королёва Д. А.

Литература

1. L. Dunushkina, ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF TITANATES OF ALKALINE-EARTH METALS, (2007) 942–948.
2. N. Chezhina, D. Korolev, R. Bubnova, Y. Biryukov, O. Glumov, V. Semenov, Electronic structure of diluted $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions, J. Solid State Chem. 274 (2019) 259–264.
3. М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р. С. Бубнова. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии // Санкт-Петербургский университет. 2016. 67.



**Нитрозильный комплекс железа с 2-(4-метилбензилиден)-N-фенилгидразин-1-карботиоамидом – новый донор монооксида азота (NO)****Старостина А.А.***Студентка, 3 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия**E-mail: starostinarina@gmail.com*

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами, преимущественно, тиолами, являются эффективными донорами монооксида азота – мультифункциональной молекулы, участвующей в различных физиологических процессах и способной проявлять широкий спектр биологической активности. Эти соединения представляют собой перспективный класс пролекарств для терапии социально-значимых заболеваний [1,2]. В качестве перспективных лигандов для синтеза новых НКЖ интересны тиосемикарбазоны, так как соединения этого класса широко используются в дизайне лекарственных препаратов: проявляют антибактериальную (противотуберкулёзный препарат тиоацетазон [3]), противовирусную (препарат метисазон [4]), противоопухолевую [5] и др. активности.

В настоящей работе 2-(4-метилбензилиден)-N-фенилгидразин-1-карботиоамид получен реакцией конденсации 4-метилбензальдегида и 4-фенилтиосемикарбазида в кислой среде по методу [6] с выходом 84%. На его основе впервые синтезирован нитрозильный комплекс железа реакцией обмена тиосульфатных лигандов в анионе $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_2]^-$ с выходом 62%. Новый НКЖ исследован методами элементного анализа, ИК, ЯГР, ЭПР спектроскопии и масс-спектрометрии. По данным амперометрического анализа с помощью сенсорного электрода amINO-700 системы “inNO Nitric Oxide Measuring System” (Innovative Instruments, Inc., Tampa, FL, USA) установлено, что синтезированный НКЖ с 2-(4-метилбензилиден)-N-фенилгидразин-1-карботиоамидом в 1% водных растворах диметилсульфоксида генерирует NO без дополнительной активации: количество NO составляет 21,8 nM (аэробные условия) и 39,7 nM (анаэробные условия) при pH 7.0 и T=25°C, и является более эффективным NO-донорным агентом, чем используемый в клинической практике органический донор NO - 2,2'-(гидроксинитрозогидразон)бис-этанимин (DETA/NO).

Литература

1. А.Ф. Ванин. Динитрозильные комплексы железа с тиолсодержащими лигандами: физикохимия, биология, медицина. М.: Изд. «ИКИ». 2015. с. 57-59.
2. С.М. Алдошин, Н.А. Санина, «Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии», Том 1. под ред. А.И. Григорьева и Ю.А. Владимиров. М.:, МАКС Пресс. 2015. с.72-102.
3. Mertens A., Bunge R. The Present Status of the Chemotherapy of Tuberculosis with Conteben, a Substance of the Thiosemicarbazone Series, A Review //American review of tuberculosis. 1950, №61(1). p. 20-38.
4. Do Valle L. A. R. et al. Methisazone in prevention of variola minor among contacts //Lancet. 1965. p. 976-8.
5. Heffeter P. et al. Anticancer thiosemicarbazones: chemical properties, interaction with iron metabolism, and resistance development //Antioxidants & redox signaling. 2019, vol. 30, №. 8. p. 1062-1082.
6. Munín P., Lucio F. et.al. Study, preparation and characterization of thiosemicarbazone ligands and their compounds, 2016.





Получение плёнок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ путём окисления металлического свинца полигалогенидами метиламмония в неполярных растворителях

Судаков А.А., Белич Н.А.

Студент 4 курса бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах,

Москва, Россия

sdkv978@gmail.com

Солнечные элементы на основе гибридных галогенидов свинца («перовскитные солнечные элементы») являются одним из наиболее актуальных объектов исследований современной фотовольтаики благодаря высоким достигнутым значениям КПД и низкой потенциальной стоимостью производства данных материалов [1]. Растворные методы нанесения плёнок гибридных галогенидов, с помощью которых в настоящее время получают элементы с рекордными значениями КПД, являются сложно масштабируемыми в связи с особенностями кристаллизации конечных соединений и их прекурсоров из полярных апротонных растворителей [2]. Это обуславливает актуальность задачи разработки новых химических подходов для получения тонких пленок гибридных галогенидов на поверхностях большой площади.

В работе будут представлены результаты развития одного из новых масштабируемых подходов для синтеза плёнок гибридных галогенидов свинца посредством превращения тонких пленок металлического свинца в гибридный перовскит при взаимодействии с реакционным полииодидным расплавом (РПР) на основе йодида метиламмония состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-n\text{I}_2$ ($\text{MAI}-n\text{I}_2$). Этот подход может быть реализован, в частности, путём нанесения РПР на металлический свинец в виде растворов в органических растворителях, что позволяет управлять реакционной способностью реагентов и более точно дозировать прекурсоры.

Цель данной работы – развитие методики получения светопоглощающих плёнок MAPbI_3 посредством окисления пленок металлического свинца непосредственно в растворах полигалогенидов в неполярных растворителях для последующего применения полученных плёнок в качестве светопоглощающего слоя перовскитных солнечных элементов. Для этого были поставлены следующие задачи: определение растворимости полигалогенидов метиламмония в толуоле; установление динамики конверсии металлического свинца в гибридный перовскит в зависимости от концентраций реагентов в растворе посредством *in-situ* фотолюминесцентной спектроскопии; выявление экспериментальных условий для получения однофазных плёнок с требуемой морфологией; сборка тестовых перовскитных солнечных элементов для апробирования полученных плёнок в качестве светопоглощающего функционального материала.

На текущем этапе экспериментальной работы была отработана методика исследования динамики конверсии $\text{Pb} \rightarrow \text{MAPbI}_3$ в растворе $\text{MAI}-\text{I}_2$ -толуол с помощью *in-situ* фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ); установлена возможность оценки полноты конверсии Pb и частичного отслаивания пленки MAPbI_3 от подложки методом *in-situ* ФЛ. Были выявлены экспериментальные условия (состав реакционного раствора, время процесса) получения однофазных плёнок MAPbI_3 с помощью контролируемого окисления плёнок Pb с использованием растворных систем $\text{MAI}-n\text{I}_2$ -толуол.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 19-73-30022.

Литература

1. M. H. Shubbak, “Advances in solar photovoltaics: Technology review and patent trends,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 115, no. July, p. 109383, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109383.
2. A. A. Petrov et al., “New Insight into the Formation of Hybrid Perovskite Nanowires via Structure Directing Adducts,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 587–594, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03965.



Изучение влияния структурных модификаций на оптические и электрохимические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) с бензимидазолами

Татарин С.В.,^{1,2} Беззубов С.И.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа
ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: tatarin.sergei@yandex.ru

В настоящее время перспективным представляется использование циклометаллированных комплексов иридия (III) в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах, однако недостаточные молярные коэффициенты поглощения (МКП) в видимой части электромагнитного спектра по сравнению с уже изученными в этом аспекте комплексами рутения (II) препятствуют их активному применению в этой области.

Ранее в нашей лаборатории уже были изучены комплексы иридия (III) с 2-арил-1-фенилфенантроимидазолами и ароматическими β-дикетонами[1]; было показано, что данные соединения могут быть использованы как фотосенсибилизаторы. Однако достигнутый эффект, связанный с расширением π-системы циклометаллированных лигандов (увеличение МКП в видимой области спектра, а также батохромный сдвиг максимумов поглощения) оказался меньше ожидаемого. Это можно связывать с понижением структурной устойчивости соединений, что привело к частичной потере сопряжения. При этом использование ароматических β-дикетонов в качестве «якорных» лигандов привело к качественному снижению окислительно-восстановительных потенциалов комплексов.

В настоящей работе имеют место 2 основных пути модификации лигандов – расширение сопряженной системы циклометаллированного кольца бензимидазолов и введение в это кольцо заместителей различного характера, варьируя в том числе их положение относительно связи Ir-C. Подобное расширение библиотеки лигандов позволит расширить уже существующие представления о влиянии структуры циклометаллированных лигандов на свойства комплексов.

Практическая часть выполнялась в три этапа. На первом этапе были синтезированы и охарактеризованы «антенные» лиганды (L). Затем из IrCl₃ получали димерные нейтральные комплексы [Ir(L)₂Cl]₂, из которых синтезировали новые ЦМК иридия (III) состава [Ir(L)₂(O[∧]O)].

Целевые комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов (¹H ЯМР, масс-спектропия высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентная спектроскопия), для некоторых получены кристаллы, изученные с помощью РСА.

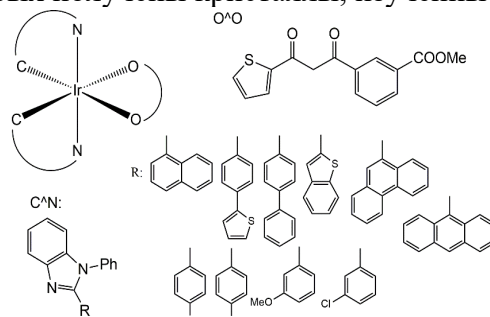


Рис.1. Комплексы, изученные в данной работе.

Литература

1. Bilyalova A.A. et al. Synthesis, Structure, Optical, and Electrochemical Properties of Iridium(III) Complexes with 2-Arylphenantroimidazoles and Dibenzoylmethane // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64, № 2. p. 207–215.

Карбоксилаты редкоземельных элементов: антиоксидантные и люминесцентные свойства**Трусова А.Б.¹, Никитин Е.А.², Латипов Е.В.^{2,3}***Студентка, 2 курс бакалавриата*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*³*Институт нанотехнологий и микроэлектроники РАН, Москва, Россия**E-mail: alla.trusova.fnm@gmail.com*

Окислительный стресс приводит к возникновению различных заболеваний. Известно, что 2,6-диалкилфенолы обладают антиоксидантным и цитопротекторным действием и применяются в качестве миметиков витамина Е [1].

Соединения редкоземельных элементов обладают выраженной биологической активностью, антикоагулянтным и противовоспалительным действием [2]. Комплексы РЗЭ применяются в различных областях медицины.

В работе исследованы антиоксидантные и люминесцентные свойства координационных соединений Eu, Tb, Gd (**1-3**) на основе 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензойной кислоты, обладающей доказанной биологической активностью. Соединения охарактеризованы методами термогравиметрии, ЯМР и ИК спектроскопии, а также элементного анализа.

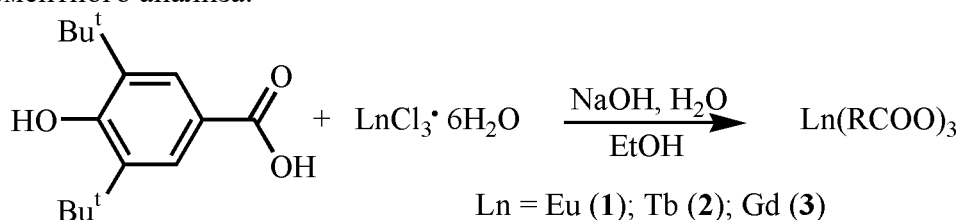


Рисунок 1. Синтез карбоксилатов **1-3**.

Способность комплексов к одноэлектронному восстановлению оценена с помощью CUPRAC-теста. Активность соединений в качестве ловушек свободных радикалов измерена с помощью ДФПГ-теста. Тестируемые вещества ингибируют активность липоксигеназы LOX-1В и перехватывают супероксид-анион-радикалы, генерируемые в ферментативной системе ксантин-ксантинооксидаза. Показано, что карбоксилаты РЗЭ обладают более выраженной антиоксидантной активностью, по сравнению с исходной кислотой.

Изучены люминесцентные свойства соединений. Спектры люминесценции карбоксилатов **1** и **2** содержат характерные полосы катионов Eu^{3+} , Tb^{3+} . Для соединения **1** рассчитан внутренний квантовый выход люминесценции $QY_{\text{in}}=26\%$. Из спектра эмиссии соединения **3** определены энергии синглетных и триплетных состояний $S^1 = 19084\text{см}^{-1}$, $T^1 = 18200\text{см}^{-1}$ соответственно.

Полученные результаты позволяют предложить данные соединения в качестве перспективных тераностических агентов комбинированного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№19-33-90236).

Литература

1. Nikitin, E.A., Shpakovsky, D.B., Pryakhin, A.D., Antonenko, T.A., Tyurin, V.Yu., Kazak, A.A., Ulyanov, A.N., Tafenko, V.A., Aslanov, L.A., Dubova, L.G., Lysova, E.A., Shevtsova, E.F., Milaeva, E.R. Antioxidant activity of modified 2,6-Di-*tert*-butylphenols with pyridine moiety // Pharmacy & Pharmacology International Journal. 2020, №8(3). p. 122-134.

2. Antonenko, T.A., Shpakovsky, D.B., Gracheva, Yu A., Balashova, T.V., Pushkarev, A.P., Bochkarev, M.N., Milaeva, E.R. Lanthanide benzoates with 2,6-di-*tert*-butylphenol moiety: synthesis, luminescent and antioxidant properties // Inorganica Chimica Acta. 2017, №455(1). p. 276-282.



Влияние природы легирующей добавки на тепловое расширение твердых растворов на основе $YBaCo_4O_7$

Хайт Л.К.

Студент 3 курса бакалавриата

Санкт-Петербургского государственного университета, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: levkhait@yandex.ru

Оксиды семейства $YBaCo_4O_7$ с различными вариациями состава являются важными материалами для разработки твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)[1]. Высокие температуры работы ТОТЭ могут приводить к необратимыми фазовым переходам и разложению материала, а также к его механическому износу в результате многократных циклов нагрева и охлаждения элемента. Это приводит к необходимости знать и учитывать влияние изменений температуры на тепловое расширение материалов, используемых в ТОТЭ, на этапе их разработки. Таким образом, целью данной работы было исследование влияния замещения Co на Zn и Y на Ca в $YBaCo_4O_7$ на тепловое расширение твердых растворов.

Керамическим методом синтеза с последующей закалкой синтезированы образцы $YBaCo_4O_7$, $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, $CaBaCo_4O_7$, $YBaCo_3ZnO_7$, $YBaCo_2Zn_2O_7$.

Произведено уточнение структуры исследуемых соединений при различных температурах методом высокотемпературной рентгенографии в интервале температур 298-1473 К по методу Ритвельда [2]. Получены значения коэффициентов теплового расширения (КТР) и показано, что для отдельных систем КТР имеют отрицательное значение. Для каждого из полученных соединений были получены данные о температурах, при которых происходят процессы термического разложения. Построены главные сечения тензора теплового расширения и сделаны выводы о механизме расширения элементарной ячейки для каждого из соединений.

Все исследования проведены под контролем научного руководителя к. х. н., доц. Королева Д.А. Данные высокотемпературной рентгенографии были получены с использованием оборудования ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» научного парка СПбГУ.

Литература

1) H. Wang, Z. Tao, and W. Liu, "Electrochemical characterization of $YBaCo_3ZnO_{7+\delta}$ as a stable proton-conducting SOFCs cathode," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 2, pp. 1737–1740, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.09.023.

2) М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р. С. Бубнова. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии // Санкт-Петербургский университет. 2016. 67.





Материалы на основе гидроксibenзоатов Tb-Eu для люминесцентной термометрии

Целых Л.О., Кожевникова В.Ю.

Студентка, 5 курса специалитета

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

E-mail: lyuba.tselih@mail.ru

Высокоточный контроль температуры необходим во время исследований во многих областях науки и техники. При этом использование привычных контактных методов часто оказывается затруднительно, например, при измерении температуры движущихся объектов или объектов небольшого размера. Поэтому важной задачей является создание бесконтактных термометров с высокой точностью в узком диапазоне температур. Среди бесконтактных термометров люминесцентные термометры позволяют проводить одновременно картирование поверхности по температуре.

В качестве основы такого термометра перспективны соединения лантанидов, полосы люминесценции которых имеют малую ширину и постоянное положение. Среди них особенно важны координационные соединения (КС) из-за высокой интенсивности люминесценции, сенсibilизированной лигандом. Использование биметаллических соединений позволяет воспользоваться эффектом «внутреннего стандарта», то есть измерять температуру по соотношению интенсивностей полос люминесценции двух металлов, что может избавить от дополнительной калибровки термометра.

Недавно в нашей группе было показано, что четырехуровневые системы, основанные на комплексах тербия-европия (два возбуждённых состояния металлов, одно – лиганда, и одно основное состояние), имеют ограниченное значение температурной чувствительности $S_T = \Delta E/kT^2$ [1]. Мы предположили, что можно обойти это теоретическое ограничение, если работа термометра основана не только на обратном переносе энергии, но включает еще один процесс, который протекает с разной эффективностью для ионов тербия и европия. В качестве такого процесса может выступить тушение люминесценции за счёт колебаний ОН-групп в составе лиганда.

Для проверки этой гипотезы в данной работе были синтезированы и исследованы серии гетерометаллических орто-, мета- и пара-гидроксibenзоатов тербия-европия для создания бесконтактных термометров. Дополнительный процесс гашения люминесценции за счёт колебаний ОН-группы, происходящий с разной эффективностью для тербия и европия, позволил увеличить теоретически ограниченную температурную чувствительность до $9\% \cdot K^{-1}$ для системы $Tb_{0.8}Eu_{0.2}(m-hbz)_3(H_2O)_n$ при $97\text{ }^\circ C$. Также удалось увеличить квантовый выход европия от 0% в $Eu(m-hbz)_3(H_2O)_n$ до 77% в $Eu_{0.5}Tb_{0.5}(m-hbz)_3(H_2O)_n$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-73-10053).

Литература

1. Popelensky, Th. Yu., Utochnikova, V. V. How does the ligand affect the sensitivity of the luminescent thermometers based on Tb-Eu complexes // Dalton Transactions, 2020, 49, 35, 12156-12160.



Синтез иодоантимоната (III) п-фенилендиаммония**Чадин А.А., Шестимерова Т.А.**

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: artem.chadin@chemistry.msu.ru

Большой интерес для химиков и материаловедов представляют галогенметаллаты с органическими катионами (organic-inorganic hybrids) ввиду разнообразия их строения и ряда интересных физических свойств, таких как полупроводимость, люминесценция и нелинейно-оптическая активность, наиболее хорошо изучены Pb(II) и Sn(II) содержащие соединения, нашедшие широкое применение в перовскитной фотовольтаике [1-3].

Известно и изучено большое число галогенметаллатов, центральным атомом которых является катион Bi(III). Напротив, аналогичные соединения с Sb(III) изучены не так широко. Причина тому теоретическое усиление проводящих свойств при переходе от соединений сурьмы к соединениям висмута, однако, на практике были обнаружены исключения, благодаря которым исследователи продолжили поиск перспективных сурьма-содержащих материалов [4]. Отличие сурьмы от висмута заключается также в отсутствии инертной $6s^2$ пары, это наводит на мысль о том, что строение аналогичных соединений не обязано обладать высокой степенью схожести.

Нами был получен объёмный, однофазный образец соединения $(PPDH_2)_2[Sb_2I_{10}] \cdot 6H_2O$ где PPD – п-фенилендиамин, исследована его термическая устойчивость и кристаллическая структура. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $P21/n$ с параметрами элементарной ячейки $a = 11.3676(3) \text{ \AA}$, $b = 12.8361(4) \text{ \AA}$, $c = 14.9043(5) \text{ \AA}$, $\beta = 112.22^\circ$. Структура соединения очень похожа на строение аналогичного комплекса висмута $(PPDH_2)_2[Bi_2I_{10}] \cdot 6H_2O$. Биядерные анионы $Sb_2I_{10}^{4-}$ чередуются с катионными фрагментами $[(PPDH_2)_2 \cdot 6H_2O]^{4+}$. Атомы сурьмы сохраняют октаэдрическое окружение из атомов иода, но наличие активной неподелённой электронной пары приводит к искажению октаэдра $\{SbI_6\}$ (рис. 1). Соединение устойчиво на воздухе, но уже при 50°C теряет все шесть молекул воды. Полученное вещество также исследовано методами Рамановской спектроскопии и спектроскопией диффузного отражения.

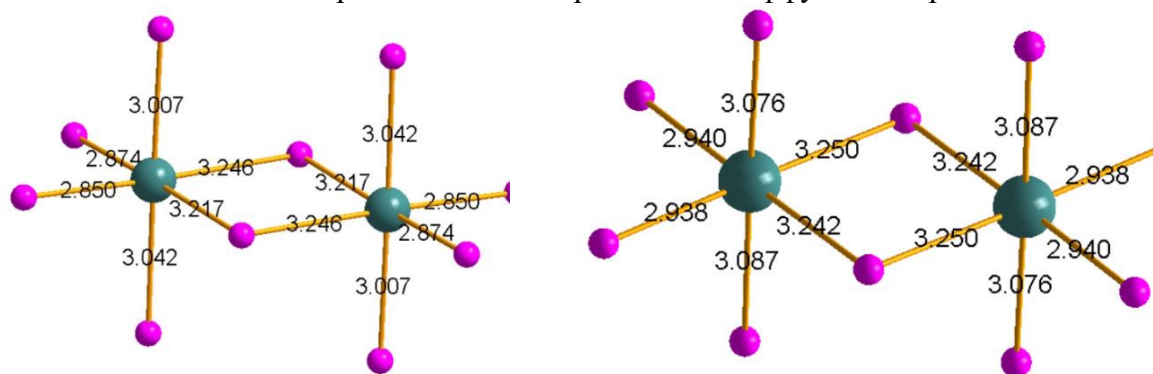


Рис. 1. Слева анион $[Sb_2I_{10}]^{4-}$, справа анион $[Bi_2I_{10}]^{4-}$. Длины связей указаны.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-50007 ЯФ_а.

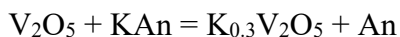
Литература

1. Weller M. T., Dennington A. J. // Dalton Trans., 2018, 47, p. 3469.
2. Hu Y., Hui H., Lin W., Wen H., Yang D., Feng G. // Inorg. Chem., 2019, 58, p. 16346.
3. Hoefler S. F., Trimmel G., Rath T. // Monatsh. Chem., 2017, 148(5) p. 795.
4. Oswald I. W. H., Mozur E. M., Moseley I. P., Ahn H., Neilson J. R. // Inorg. Chem., 2019, 58, p. 5818.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез калий-ванадиевых оксидных бронз**Чеклова А. А.,¹ Павлова С. С.²***Студентка, 5 курс специалитета*¹*Югорский государственный университет, Институт нефти и газа,
Ханты-Мансийск, Россия**E-mail: nastushafilatova@mail.ru*

Оксидные бронзы переходных металлов находят применение в различных отраслях: машиностроение, металлургия, электротехника и электроника, химическая промышленность, медицина [1]. Классические методы синтеза данных соединений весьма сложны в техническом исполнении и энергозатратны. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать продукты высокой чистоты, так как при нагревании примеси разлагаются и испаряются из продукта, что не мешает его дальнейшей идентификации. Синтезировать данным методом можно различные оксидные бронзы переходных металлов [2 – 4].

Возможность протекания реакции в режиме СВС оценивали, проводя термодинамические расчеты. Так как режим СВС возможен только в реакциях с экзоэффектом и нежелательно наличие побочных продуктов, в качестве окислителей нами были выбраны некоторые соли калия. Для предполагаемого синтеза составили уравнение реакция:



где An – SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , I, OH⁻

Рассчитали энтальпии возможных реакций синтеза. Большинство реакций эндотермические и не могут идти в режиме СВС. Экзоэффект наблюдается при использовании KI, KNO₃, однако наибольший эффект ($\Delta H = -45.26$) с использованием иодида калия. Для проведения синтеза порошки исходных веществ растирали, формировали таблетку, инициацию реакции осуществляли с помощью газовой горелки. Внешний вид продуктов представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Внешний вид продукта синтеза с использованием KI.

Идентификацию продуктов синтеза проводили методом РФА на дифрактометре ДРОН-5. Установлено, что основной фазой являются нестехиометрические оксиды ванадия, а также оксидная бронза $\text{K}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$.

Литература

1. Алихаджиева, Б. С. Оксидно-вольфрамовые бронзы – перспективные материалы современной техники / Б. С. Алихаджиева, З. С. Хасбулатова // Известия Чеченского государственного педагогического университета. – 2017. – №. 1. – С. 72 – 74.
2. Павлова, С. С. Получение и исследование нанопорошков оксидных бронз переходных металлов / С. С. Павлова, М. К. Котванова, Э. Х. Ильясова // Вестник Югорского государственного университета. – 2010. – №. 4. – С. 84 – 87.
3. Павлова, С. С. Физико-химические свойства нанопорошков оксидных титановых бронз / С. С. Павлова, М. К. Котванова, И. А. Сологубова // Мир современной науки. – 2018. – №. 6. – С. 15 – 21.
4. Павлова, С. С. Механохимическая активация и СВ-технология получения нанопорошков сложных оксидов переходных металлов / С. С. Павлова, М. К. Котванова, И. А. Сологубова // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – №. 2. – С. 153 – 155.

**Низкоразмерные магнетики: синтез и исследование магнитных свойств****Черноухов И.В.¹, Козлякова Е.С.²***Студент, 2 курс магистратуры*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия**E-mail: chernoukhovivan@yandex.ru*

Современные исследователи зачастую обращают своё внимание на объекты с пониженной или повышенной размерностью, например, «квантовые точки», слоистые структуры для фотокатализа или аккумулялирования энергии. Обычно таким объектам присущи особенные физические свойства, зачастую связанные с анизотропией. В области магнитных исследований такими объектами могут выступать соединения, обладающие так называемым низкоразмерным магнетизмом. Необходимым условием для существования такого магнетизма является наличие мотивов из магнитоактивных ионов. Для 2D магнетизма необходимы фрагменты, лежащие в одной плоскости, для 1D - фрагменты должны располагаться вдоль одной линии, для 0D - небольшие группы магнитоактивных ионов должны располагаться так, чтобы магнитное взаимодействие между фрагментами было пренебрежимо мало.

Один из возможных способов найти соединения с нетривиальным магнитным упорядочением – произвести поиск возможных мотивов из магнитных катионов среди уже уточненных структур. В данной работе поиск был ограничен представителями тримеров – соединений, в кристаллической структуре которых содержатся изолированные треугольники из магнитоактивных ионов. В качестве варьируемого параметра поиска использовалась разность между любыми двумя ближайшими расстояниями между центральным атомом и его окружением (0.1-1.5 Å). В качестве постоянных параметров использовались минимальная (0.1 Å) и максимальная (7 Å) длина связи, а также максимальная разность между любыми двумя расстояниями от центрального атома до его окружения (1.5 Å). В результате поиска было найдено 82 различных представителя.

Исходя из условий синтеза в качестве объекта исследования было выбрано соединение состава $K_5Fe_3O(SO_4)_6(H_2O)_9 \cdot H_2O$, в структуре которого присутствуют изолированные Fe_3O треугольные фрагменты. Кристаллы данного состава были выращены из водных растворов сульфатов путем медленного испарения при 85 °С, однако полученные кристаллы быстро деградируют на воздухе, этот процесс удалось замедлить защитой их поверхности.

На кривых $\chi(T)$ наблюдается широкий максимум в низкотемпературной области, положение которого зависит от приложенного магнитного поля. Данный максимум может быть связан с переходом в магнитоупорядоченную фазу, а также может указывать на наличие низкоразмерных антиферромагнитных систем.



**Гидролиз хлорида европия в присутствии оксида пропилена****Шейченко Е.Д.¹, Япрынцева А.Д.²***Студентка, 2 курс бакалавриата*¹*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
Москва, Россия*²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
E-mail: kseterina@yandex.ru*

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) - новый класс слоистых ионообменных неорганических материалов, интерес к которым связан с возможностью сочетать специфические свойства лантанидов и интеркалированных анионов. Так, интеркаляция бензолкарбоксилат-анионов в слоистый гидроксид европия приводит к сенсбилизации люминесценции Eu^{3+} . Осаждение слоистых гидроксидов РЗЭ в водных средах проводят двумя способами: сильными щелочами и медленно гидролизующимися азотсодержащими органическими соединениями (гексаметиленetetрамин, мочеви́на и мелани́н). Использование последних позволяют лучше контролировать состав и микроструктуру формирующихся СГ РЗЭ по сравнению с осаждением сильными щелочами. Однако, использование таких осадителей зачастую требует гидротермальной обработки. Оксид пропи́лена является подщелачивающим реагентом, который уже при комнатной температуре гидролизуетсá с заметной скоростью и не требует гидротермальной обработки. Он активно используется для синтеза аэрогелей методом золь-гель, а также недавно был применен для синтеза слоистых двойных гидроксидов – ближайших структурных аналогов слоистых гидроксидов РЗЭ.

Целью данной работы является разработка нового метода синтеза слоистого гидроксохлорида европия в присутствии оксида пропи́лена. В рамках работы был решён ряд задач, включая синтез слоистых гидроксохлоридов европия и гадолиния методом гомогенного осаждения в присутствии ГМТА; проведение гидролиза хлорида европия в присутствии оксида пропи́лена при температуре 25-120°C; анализ состава и структуры полученных соединений методами рентгенофазового анализа, РСМА, ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии и проведение реакций ионного обмена для проверки анионообменных и люминесцентных свойств полученных гидроксохлоридов.

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

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



**Исследование условий получения фазы LuFe_2O_4 в виде тонких пленок****Шуркина А.С., Маркелова М.Н.**

Студентка, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alena.shurkina@chemistry.msu.ru

LuFe_2O_4 – фаза, являющаяся членом ряда гомологичных оксидов с общей формулой $\text{Lu}_n\text{Fe}_{n+1}\text{O}_{4+3n}$, структура которых состоит из слоев LuO_2 и FeO . Данное вещество является ферримагнетиком с «треугольной» решеткой магнитных моментов; показано, что оно обладает очень большими величинами магнитной анизотропии и коэрцитивной силы. Вследствие структурных причин фаза имеет также сегнетоэлектрическое упорядочение и является мультиферроиком. [1] Свойства данной фазы делают ее перспективным материалом для микроэлектроники, поэтому представляет интерес получение LuFe_2O_4 в виде тонких эпитаксиальных пленок.

Ввиду одновременного наличия Fe^{+2} и Fe^{+3} в фазе синтез необходимо производить при строго определенном низком давлении кислорода (порядка 10^{-8} – 10^{-12} бар при 1200°C [2]). Обычная методика синтеза LuFe_2O_4 предполагает спекание порошков оксидов лютеция и железа в запаянной откачанной ампуле в присутствии геттера – смеси оксидов, создающих нужное равновесное давление кислорода при температуре синтеза, например, смеси $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Однако такое экспериментальное оформление предполагает одинаковую температуру образца и геттера, что в случае необходимости изменения $p\text{O}_2$ в ампуле предполагает замену геттерной системы. Кроме того, опытным путем было показано, что при попытке синтеза тонкопленочных образцов путем отжига аморфных пленок в откачанной ампуле наблюдаются большие потери Fe из пленки ввиду его летучести в данных условиях.

Для детального исследования условий получения фазы LuFe_2O_4 в тонкопленочном виде нами была создана специальная установка, в которой нагрев образца и геттера производится отдельно, что позволяет более гибко регулировать $p\text{O}_2$, не меняя геттер. С помощью аргона общее давление в системе поддерживается на уровне атмосферного. Давление кислорода измеряется в ходе синтеза с помощью датчика на основе кислород-ионного проводника $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Исходными образцами для отжига являлись оксидные пленки с соотношением $\text{Lu}:\text{Fe} = 1:2$, полученные газофазным синтезом (MOCVD) и раствором методом (MOCSD). Отжиги проводились от 1 до 6 часов при температурах образца и геттера 800 – 900°C . В отжигах варьировалась кристалличность исходных пленок и применялись различные способы изоляции пленок для борьбы с потерями Fe (серебряная фольга, микроконтейнеры из керамического LuFe_2O_4). Полученные пленки охарактеризованы с помощью РФА, РСМА, СЭМ; измерена толщина с использованием АСМ, проведены исследования магнитного отклика.

Показано, что при отжигах образцов в широком диапазоне низких $p\text{O}_2$ (порядка 10^{-13} – 10^{-19} бар) восстановление исходных оксидных пленок затруднено, выражена тенденция к кристаллизации наряду с фазой LuFe_2O_4 ее более окисленных гомологов – $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ и гексагонального LuFeO_3 . Однако применение подхода по изоляции предварительно отожженных на воздухе пленок в серебряной фольге способствует более быстрой кристаллизации LuFe_2O_4 , что может быть связано с каталитическим характером паров Ag при повышенных температурах. Также в работе получены гетероструктуры на основе LuFe_2O_4 и родственных оксидов гомологического ряда.

Литература

1. Ko, K.-T. *et al.* Electronic Origin of Giant Magnetic Anisotropy in Multiferroic LuFe_2O_4 // *Physical Review Letters*, 2009, 103, 207202.
2. Sekine, T., Katsura, T. Phase Equilibria in the System $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Lu}_2\text{O}_3$ at 1200°C // *Journal of Solid State Chemistry*, 1976, 17, pp. 49-54.



**Оксалаты кобальта и никеля****Якушин В.И.**

Студент, 1 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: plov300@yandex.ru

Органические соли кобальта и никеля применяются для получения металлических плёнок, сплавов, металлокерамических, огнеупорных и магнитных материалов. Они являются перспективными прекурсорами тонкодисперсных катализаторов – наночастиц металлов и их оксидов [2]. Целью данной работы является синтез оксалатов никеля и кобальта и определение температур термической стабильности и разложения для создания нанокompозитов внедрения в каналы одностенных углеродных нанотрубок.

Получение гидратов оксалатов никеля и кобальта осуществили осаждением щавелевой кислотой из водных растворов нитратов металлов методом, описанным ранее в работе [1]. Использовали реактивы марки ЧДА: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Водные растворы концентрацией 0,5 М с соотношением реагентов $\text{M}^{2+}:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:1$. Приливали раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ к растворам нитратов металлов при интенсивном перемешивании. Раствор выдерживали 12 ч при комнатной температуре, фильтровали, осадок промывали и сушили в сушильном шкафу при 60°C в течение 4 ч. Рентгенофазовый анализ выполнили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Параметры съёмки: $2\theta - 10,00^\circ \div 60,00^\circ$; излучение – $\text{CuK}\alpha$; шаг – $0,02^\circ$; усреднение в точке – 1 с.

Обработку полученных дифрактограмм производили в программе PROFIT [3]. В работе получены однофазные образцы α -модификаций гидратов оксалатов никеля и кобальта. Полученные результаты (табл.1) согласуются с данными порошковой базы данных PDF №25-0251 ($\alpha\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и №25-0581 ($\alpha\text{-NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Табл.1 Структурные характеристики синтезированных оксалатов

Соединение	Расчётные параметры ячейки	Данные PDF
$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a = 11,8(7) \text{ \AA}; b = 5,4(4) \text{ \AA};$ $c = 9,8(5) \text{ \AA}; \beta = 127,(3)^\circ$	$a = 11,77 \text{ \AA}; b = 5,416 \text{ \AA};$ $c = 9,859 \text{ \AA}; \beta = 127,9^\circ$
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$a = 11,7(4) \text{ \AA}; b = 5,3(2) \text{ \AA}$ $c = 9,8(1) \text{ \AA}; \beta = 127,(1)^\circ$	$a = 11,775 \text{ \AA}; b = 5,333 \text{ \AA}$ $c = 9,833 \text{ \AA}; \beta = 127,2^\circ$

Полученные вещества охарактеризовали методом синхронного термического анализа ТГ-ДСК на приборе Jupiter STA 449 F1. Атмосфера – сухой азот и воздух. Температурный диапазон: 25 – 500°C, скорость нагревания – 5 К/мин. Дегидратация оксалатов протекает в интервале от 80°C до 150°C. Разложение обезвоженных оксалатов начинается с 290°C экзотермическим эффектом (в атмосфере азота и на воздухе). В атмосфере азота за ним следует эндотермический эффект после 340°C. При разложении в инертной атмосфере до 30 % образца составляет оксид.

На микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии наблюдали агломераты металлических наноразмерных частиц от 10 до 50 нм. Кислород имеет равномерное распределение по кристаллам металла. Полученные результаты указывают на практическую возможность внедрения наночастиц металла в углеродные нанотрубки.

Литература

1. Семченко Г.Д., Бражник Д.А., Повшук В.В., Рожко И.Н., Старолат Е.Е., Вернигора К.П. Синтез и превращения при нагревании органического прекурсора никельсодержащего антиоксиданта для периклазоуглеродистых огнеупоров // Новые огнеупоры. 2016. №1. С. 29-34.
2. Fu X.M., Yang Z.Z. Preparation of Spherical NiO Nanoparticles by the Thermal Decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Precursor in the Air // Advanced Materials Research. 2011. V. 228-229. P. 34-37.
3. Zhurov V.V., Ivanov S.A. PROFIT Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC with a Graphic User Interface // Crystallography Reports. 1997. №2. P. 202-206.



**Методы синтеза оксифторидов иттрия: YOF и Y₇O₆F₉****Яхьяева Н.А., Хусанова Н.Б.**

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Тюменский государственный университет, институт химии,

Тюмень, Россия

E – mail: 261098lucky@mail.ru

Разработка новых люминесцентных материалов, перспективных для использования в источниках света, устройствах отображения информации и других приборах остается одной из актуальных задач химиков, физиков и технологов в России и за рубежом. В настоящее время большое значение приобрели исследования по созданию оптически прозрачных материалов, которые превосходят по физико-химическим свойствам стекло и в некоторых случаях монокристаллы. К таким материалам относятся люминесцирующие композиции на основе оксидов и оксифторидов металлов, активированные ионами лантаноидов.

Целью исследования является разработка оптимальных условий синтеза оксифторидов иттрия. Были рассмотрены следующие способы получения оксифторидов иттрия: сплавления оксидов и фторидов; высокотемпературное окисление фторидов и гидротермальный метод.

Среди представленных, наиболее оптимальным методом является сплавления

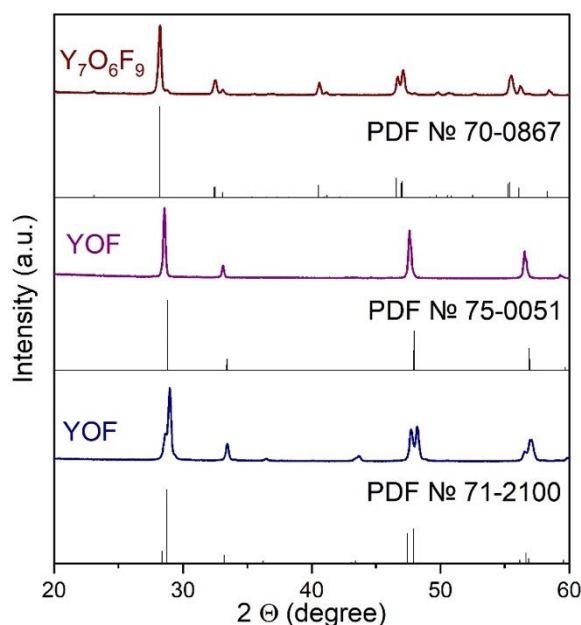


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа оксифторидов иттрия.

оксидов и фторидов, в ходе которого при температуре 600°C в течение 24 часов получается оксифторид иттрия гексагональной сингонии с параметрами э.я. $a = 3.799$ и $c = 18.885$ Å, согласующиеся с данными картотеки PDF № 71-2100. Окисление фторида иттрия, полученного методом осаждения из водного раствора $Y(NO_3)_3$ и пятикратного избытка NH_4F , при 600°C в течение 24 часов, не позволило получить чистый YOF. На дифрактограммах образца присутствуют также рефлексы исходного вещества. При увеличении продолжительности отжига до 48 часов происходит полное окисление YF_3 и образуется YOF кубической структуры с параметром э.я. $a = 5.444$ Å.

Гидротермальным методом в

присутствии бензойной кислоты при температуре 160°C в течение 24 часов из $Y(NO_3)_3$ (2 мл, 1 М), $NH_3 \cdot H_2O$ (30 мл, 6М) и NH_4F (3 мл, 2 М) был получен $Y(OH)_{1.1}F_{1.9}$ [1], который после высокотемпературного отжига при 600°C в течение 20 часов, переходит в $Y_7O_6F_9$. Соединение $Y_7O_6F_9$ кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами э.я. $a = 5.43$, $b = 38.59$ и $c = 5.53$ Å, которые в пределах погрешности сопоставимы с данными картотеки PDF № 70-0867. Увеличение температуры отжига до 650°C приводит к образованию смеси оксифторидов YOF и $Y_7O_6F_9$.

Таким образом, при различных условиях синтеза могут быть получены оксифториды иттрия различной кристаллической структуры (Рис. 1).

Литература

1. Liu B.Q., Guo K., Wang J., et al. Mild hydrothermal synthesis and photoluminescence of needle-like $Y(OH)_{1.1}F_{1.9}$: Tb^{3+} // Materials letters. 2013. № 100. P.245-249.





In vitro growth of 3d bioactive nanostructured self-organized liesigang rings of hydroxyapatite for cell culturing

Eltantawy M. M.

Student, first year of master's degree

ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: eltantawy@scamt-itmo.ru

The hydroxyapatite (HA) can be a permanent scaffold for new bone formation via its osteoconduction and resorption properties which oversaturate the local environment with Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions to accelerate the formation of new bones. The mechanism by which HA is formed under physiological conditions is very important for understanding the self-organization in the process of natural biomineralization. Therefore, understanding the formation mechanism of periodic structures is important for fabricating natural mimetic materials with controlled oriented patterns. In our study, hydroxyapatite (HA) is precipitated for the first time in the agar gel matrix via single-diffusion gel growth technique to be aggregated as inorganic Liesegang rings (LRs). The study investigated the effect of the inner and outer electrolytes, as well as pH and temperature on the morphologies, periodicity, stability, and number of LRs.

We report a novel method of 3D multi-scale self-organized patterns made of biomimetic HA, the main inorganic constituent of bones, in agar matrix. The biomimetic synthesis of HA with bone-like morphology occurred under physiological conditions using agar hydrogel matrix. Our model system involves gradual ion diffusion and phase transitions of calcium phosphates. The hydrogel network is an excellent system to study crystallization as agar gel prohibits sedimentation of the formed precipitates preventing the other hydrodynamic effects which could be induced by the sedimentation. The concentrations of the inner and outer electrolytes, as well as pH and temperature effects on the morphologies, periodicity, stability, and number of LRs have been studied. The biocompatibility of HA LRs obtained via the biomineralization-inspired crystallization process was studied by investigating its influence on C2C12 cell growth revealing a unique effect of cell tissue formation on the HA rings repeating the rings growth pattern. In addition, the cell density is about 30 times higher on the HA rings compared to the agar gel taken as a control. Besides, the cells prefer to attach and grow directly on HA patterns and around the LRs. Whereas cell density on agar and on the place between the rings is much lower.

Thus, this method can be prospective for generation of 3D gradient materials generation for studying the interface tissue engineering, systematic cell-biomaterial interaction, as well as for fabrication of the stimuli-responsive gradients to control/mimic migration of cells during the wound healing.

Authors acknowledge RSF grant no. 19-79-10244 for the financial support.



**Synthesis and investigation of Li-rich layered oxides based on Li_2MoO_3 and Li_5OsO_6** **Saiutina V.V., Savina A.A.**Student, 2nd year Master Student

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

E-mail: Viktoria.Saiutina@skoltech.ru

Nowadays, Li-rich NMCs $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (M – Mn, Co, Ni) are considered to be the most promising cathode materials for Li-ion batteries due to its high electrochemical capacity enhancing 250 mAh/g. These outstanding electrochemical properties are provided by participation of oxygen sublattice in redox processes ($\text{O}_2^{n-}/2\text{O}^{2-}$, $3 > n > 1$) upon Li (de)intercalation at high potentials ($> 4.5\text{V vs. Li/Li}^+$) [1]. However, oxygen redox activity may lead to gaseous O_2 evolution as well as results in some significant drawbacks as sluggish kinetics, voltage hysteresis and voltage decay during prolonged cycling. Moreover, conventional Li-rich NMCs are most susceptible to all mentioned drawbacks, so searching for other systems is required to overcome these issues. In addition, the nature of anionic redox chemistry hasn't been established yet, which is raised from the complexity of Li-rich NMCs crystal and electronic structure.

The present work includes two approaches to investigating the nature of both the mentioned disadvantages and anionic redox activity. The first approach implies synthesis and characterization of layered Li_2MoO_3 , in which all Li ions can be extracted due to the participation of only the cationic sublattice ($\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$). Li_2MoO_3 is generally believed to crystallize in rhombohedral structure with $R\bar{3}m$ space group [2]. Within this work, we have found that conventional perceptions of Li_2MoO_3 crystal structure are not completely reliable. Actually, the chemical composition of this material may be expressed as $\text{Li}_{2+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ and its structure demonstrates extra ordering which is temperature-dependent. Powder XRD (PXRD) patterns of all samples demonstrated the splitting of reflections indicating the monoclinic distortion which is originated from the arrangement of Mo into chains with shortened Mo-Mo distance. In addition, the appearance of extra superlattice reflections was revealed by electron diffraction for some samples, which are apparently associated with different types of Mo atoms clustering.

The second approach is based on investigation of anionic redox activity in Li_5OsO_6 model system, which is of particular interest due to enhanced concentration of O-Li-O linear fragments responsible for anionic redox. Li_5OsO_6 samples were obtained according to the method presented in the literature. The PXRD and HAADF-STEM studies for the Li_5OsO_6 samples proved the formation of a structure with an inverted "honeycomb" arrangement. The oxidation state of Os and, as a consequence, the degree of oxygen redox activity, can be varied by replacing a part of lithium with magnesium. A monoclinic modification of $\text{Li}_4\text{MgOsO}_6$ has been also obtained. Subsequent PXRD analysis has proved the substitution of lithium by magnesium. The study of redox chemistry in these systems will be continued.

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant 20-43-01012.

Литература

1. Koga H. et al. Operando X-ray absorption study of the redox processes involved upon cycling of the Li-rich layered oxide $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ in Li ion batteries //The Journal of Physical Chemistry C. 2014. №118(11). p. 5700–5709.
2. Ma J. et al. Feasibility of using Li_2MoO_3 in constructing Li-rich high energy density cathode materials //Chemistry of Materials. 2014. №26(10). p. 3256–3262.
3. Nguyen P. H. T. et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the two polymorphs of novel S= 1 osmate; $\text{Li}_4\text{MgOsO}_6$ //Journal of Solid State Chemistry. 2016. №242. p. 155–160.





ПОДСЕКЦИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

II

(АСПИРАНТЫ И МОЛОДЫЕ УЧЁНЫЕ)

Жюри:

Истомин Сергей Яковлевич, *к.х.н., доц. (председатель)*

Владиминова Надежда Владимировна, *(секретарь)*

Васильев Роман Борисович, *к.х.н., доц.*

Кузнецов Алексей Николаевич, *д.х.н., в.н.с.*

Миронов Андрей Вениаминович, *к.х.н., с.н.с.*

Напольский Кирилл Сергеевич, *к.х.н., в.н.с.*

Петухов Дмитрий Игоревич, *к.х.н., с.н.с.*

Путляев Валерий Иванович, *к.х.н., доц.*

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

Цымбаренко Дмитрий Михайлович, *к.х.н., с.н.с.*



Необычное влияние противоиона на магнито-структурную корреляцию в спин-кроссовер комплексе Fe(III) saltrien-типа

Благов М.А.,^{1,2} Спицына Н.Г.²

Аспирант 2 года обучения

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

E-mail: max-blagov@mail.ru

Координационные соединения переходных металлов с d^4 - d^7 электронной конфигурацией могут демонстрировать спиновый переход под воздействием различных внешних факторов (свет, давление, температура). При этом происходят значительные изменения структуры и свойств комплекса. Благодаря этой возможности, спин-переменные соединения находят активное применение в создании новых молекулярных материалов, датчиков и устройств. Наиболее хорошо изучены гексадентатные N_4O_2 магнитоактивные комплексы Fe(III) saltrien-типа, получаемые конденсацией триэтилентетрамина (trien) с R-замещенным салицилальдегидом (R-sal) (рис. 1).

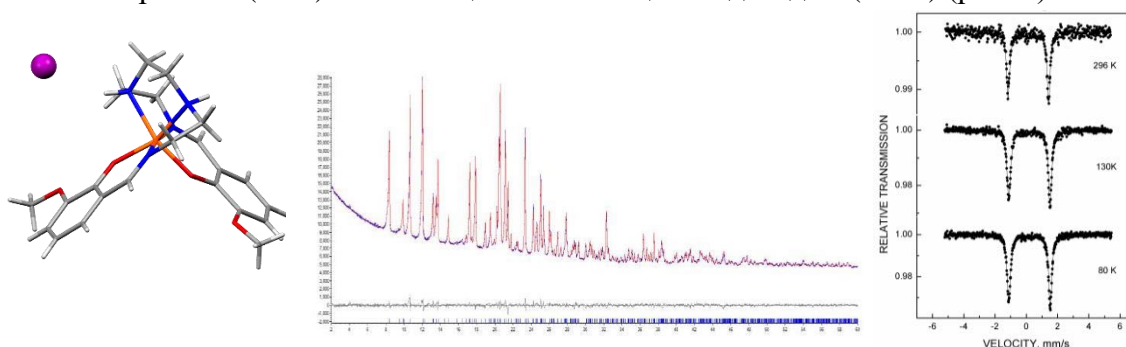


Рис. 1. Структурная единица соли $[Fe^{III}(3-OMe-Sal_2tien)]I$ (**1**) (при 293К) (слева).

Моделирование дифрактограммы образца **1** методом Ритвельда (посередине). Синей линией обозначена экспериментальная дифрактограмма при 293К, красной - расчетная, серой - разностная. Мессбауровские спектры **1** при 80К, 130К и 296К (справа).

С целью дальнейшего получения проводящих солей на основе спин-кроссовер катиона, нами была синтезирована соль $[Fe^{III}(3-OMe-Sal_2tien)]I$ (**1**) по обменной реакции между KI и $[Fe^{III}(3-OMe-Sal_2tien)]NO_3 \cdot H_2O$. Структура соли **1** установлена при 100К и 293К, длины связей координационного октаэдра Fe-L практически не меняются и лежат в диапазоне (Å): Fe-O (1.905(2)-1.917(1)); Fe- N_{im} (2.109(3)-2.119(2)); Fe- N_{am} (2.167(2)-2.194(3)), что, согласно статистике из Кембриджской базы структурных данных (КБСД), соответствует параметрам для высокоспинового комплекса ($S=5/2$) Fe(III) saltrien-типа. Дифрактограмма, полученная при 293К, подтверждает однофазность поликристаллического образца. В то же время, мессбауровские спектры в диапазоне 80–296К соответствуют низкоспиновому дублету Fe(III) ($S=1/2$) (рис. 1). Данная необычная магнито-структурная корреляция может быть объяснена влиянием I аниона на структуру $[Fe(3-OMe-Sal_2tien)]^+$ катиона. При анализе КБСД аналогичных корреляций найдено не было.

Авторы выражают благодарность за съемки мессбауровских спектров к.ф.-м.н. в.н.с. ИПХФ РАН Ованесяну Н.С. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119092390079-8. При выполнении работы использовалась приборная база АЦКП ИПХФ РАН.

Литература

1. Shvachko Y.N., Spitsyna N.G., Starichenko D.V., Zverev V.N., Zorina L.V., Simonov S.V., Blagov M.A., Yagubskii E.B. Magnetism, conductivity and spin-spin interactions in layered hybrid structure of anionic radicals $[Ni(dmit)_2]$ alternated by iron(III) spin-crossover complex $[Fe(III)(3-OMe-Sal_2trien)]$ and ferric moiety precursors // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 4922-4943.

**Термоактивация как способ повышения белизны силикатной эмали****Боровой В.Ю., Казьмина О.В.***Аспирант 2 года обучения**Томский политехнический университет,**Томск, Россия**E-mail: borovoy-1995@mail.ru*

Силикатная эмаль представляет собой легкоплавкое стекло (фритта), которое наносят на металлические изделия и обжигают при температуре от 500 до 900 °С в зависимости от состава. Данный вид эмали широко используется для защиты металлов от коррозии, разрушения различными реагентами и образования окалина при нагревании [1, 2]. Наряду с функциональными свойствами эмалевое покрытие придает изделию декоративные свойства, такие как блеск, цвет, гладкость и белизна.

Цель работы – установить влияние предварительной термоактивации фритты на степень глушения эмали и соответственно белизну эмалевого покрытия. Объектом исследования выбрана алюмоборосиликатная эмаль, содержащая диоксид титана, являющегося основным глушителем эмали.

Термоактивация – термическая обработка фритты при температуре 500 °С с выдержкой 30 минут, с последующим измельчением фритты и нанесением порошка на металлическую подложку. Эмалирование проводили при температуре 880 °С с выдержкой 2-3 минуты. Зафиксировано положительное влияние термоактивации фритты на белизну готовой эмали.

Электронная микроскопия эмали, нанесенной на металлическую подложку при одинаковых условиях, с термоактивацией и без нее, показала отличие в структуре образцов. При использовании термоактивированной фритты поверхность полностью глушенная и однотонная. Без термоактивации фритты наблюдается неравномерность в цвете, присутствуют границы раздела между отдельными участками эмали.

Структурные различия эмали, полученной из фритты с термоактивацией и без, наглядно видны после травления в плавиковой кислоте. Вскрытая кристаллическая структура образцов показала существенное отличие между протравленными поверхностями эмали. На образце эмали, полученной с термоактивацией, видны четкие границы раздела между протравленными участками и кристаллической фазой, равномерно распределённой по поверхности. На образце эмали без термоактивации наблюдается неравномерное вскрытие структуры, что свидетельствует о неоднородности покрытия в целом. В первом случае структура более равномерная и мелкокристаллическая. Наличие кристаллических глушащих фаз, равномерно распределенных в стекольной матрице, выделяющихся при обжиге, с учетом их размера, структуры и фазового состава, определяют белизну покрытия. По результатам дифференциально-термического анализа установлено, что на термограмме фритты с термоактивацией экзотермический эффект смещается в область более низкой температуры 581 °С, по сравнению с фриттой без термоактивации – 614 °С, что указывает на более раннюю кристаллизацию.

Таким образом, предварительная термоактивация фритты предлагается как способ повышения белизны силикатного титансодержащего эмалевого покрытия.

Литература

1. Minghui Ch., Wenbo L., Mingli Sh., et al. Glass coatings on stainless steels for high-temperature oxidation protection: Mechanisms // *Corros. Sci.* 2014. V. 82. P. 316-327.
2. Mingyu W., Minghui Ch., Shenglong Zh., et al. Protection mechanism of enamel-alumina composite coatings on a Cr-rich nickel-based superalloy against high-temperature oxidation // *Surface & Coatings Technology.* 2016. V. 285 P. 57-67.





Разработка и оптимизации синтеза методом пиролиза аэрозолей для получения катодного материала $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов

Бычков К.Л.

Аспирант 2 года обучения

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: konstantin.bychkov@skoltech.ru

В большом многообразии коммерчески используемых и/или перспективных катодных материалов значительное место занимают слоистые оксиды общего состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ с повышенным содержанием никеля ($x > 0.5$). По сравнению с ранее используемым LCO (LiCoO_2) данные материалы обладают существенно большей электрохимической емкостью, меньшей стоимостью и токсичностью.

Одним из перспективных методов получения слоистых оксидов переходных металлов является двухстадийный метод пиролиза аэрозолей с последующим отжигом прекурсора с источником лития. Формирование частиц прекурсора происходит в результате термической обработки исходных реагентов, содержащихся в аэрозоле. Конечные продукты, полученные этим методом, обладают гомогенным распределением элементов на наноразмерном уровне, а также сферической морфологией с однородным распределением частиц по размеру. Однако, несмотря на ряд преимуществ, данный подход является одним из наиболее энергоёмких методов синтеза ввиду необходимости двухстадийного высокотемпературного отжига.

Цель данной работы – разработка и оптимизация синтеза методом пиролиза аэрозолей катодного материала $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) в одну стадию, а также установление влияния условий синтеза на кристаллическую структуру и электрохимические свойства.

Для разработки и оптимизации одностадийного синтеза методом пиролиза аэрозолей для NMC622 проведена серия синтезов, направленная на выявление влияния концентрации исходных растворов солей переходных металлов на кристаллическую структуру и электрохимические свойства. В качестве растворов солей – источников переходных металлов и лития выступали нитраты, как наиболее подходящие для создания аэрозоля ввиду высокой растворимости, кроме того, продукты их термического разложения легко удаляются из реакционной смеси. Для всех образцов рассчитывали параметры элементарной ячейки и характеристики, дающие информацию о концентрации антиструктурных дефектов $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$. По данным порошковой рентгеновской дифракции, все образцы, полученные по разработанной методике, демонстрируют 2.3% антиструктурных дефектов и повышенные значения удельной разрядной емкости (187 мАч/г 2.7-4.3 В отн. Li/Li^+).

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант №20-13-00233).





Синтез и изучение влияния механоактивационной обработки на магнитные свойства порошков нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_2$

Веселова С.В.

Инженер I категории

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

E-mail: sv-veselova@mail.ru

На сегодняшний день сфера применения постоянных магнитов на основе интерметаллических соединений 4f-редкоземельных элементов с переходными металлами группы железа очень широка. Функциональные характеристики соединений R_2Fe_{17} претерпевают кардинальные изменения после внедрения легких атомов (H, C, N) в кристаллическую решетку. Так, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ ($y \leq 3$) демонстрирует одноосный тип магнитокристаллической анизотропии во всей области температур магнитного упорядочения. Замещение атомов самария атомами редкоземельного металла, а атомов железа - немагнитными атомами также модифицирует внутренних магнитных свойств R_2Fe_{17} . И, хотя для соединений $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}(\text{H}, \text{N})$ выполнено достаточно большое количество работ по частичному замещению в обеих подрешетках, несмотря на это, в литературе полностью отсутствует информация об измельченных порошках нитридов на основе псевдобинарных соединений $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Fe}_{17}$.

Цель данной работы – синтезировать $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ и исследовать его взаимодействие с азотом, а также магнитные свойства исходного соединения, его нитрида и измельченных порошков нитрида в статических и импульсных магнитных полях в широком диапазоне температур.

Методом индукционной плавки получен сплав $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ из исходных металлов высокой чистоты (Sm, Er - 99.5 %, Fe - 99.9 %) в атмосфере аргона. Далее проводился гомогенизирующий отжиг образца при 1273 К в течение 8 суток. Химический состав фаз до и после отжига контролировали методом РФА на дифрактометре ДРОН-4-07 (CoK α -излучение) и с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP». Содержание основной фазы типа 2:17 в отожженном образце составляет 95 масс. %, остальное – фаза α -Fe. Установлено, что нитрид сохранил ромбоэдрический $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ тип кристаллической структуры (пр. гр. $R\bar{3}m$) исходного псевдобинарного соединения.

Синтез нитрида $\text{Sm}_{1.2}\text{Er}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ проводили абсорбцией азота образцом (измельченный порошок сплава диаметром менее 50 мкм; навеска массой до 20 г) после предварительного цикла гидрирования-дегидрирования. После чего на неокисленную поверхность образца воздействовали газом N_2 высокой чистоты под давлением до 35 МПа и температуре $450 \pm 5^\circ\text{C}$. Количество поглощенного азота определяли уравнением Ван-дер-Ваальса. Механоактивационная обработка нитрида была выполнена в высокоэнергетической планетарной мономельнице «Пульверизетте 6» («Fritsch», Германия) в течение 15, 30, 45 и 60 минут (скорость вращения барабана – 300 об/мин). Ультразвуковые устройства были применены к измельченным порошкам для их диспергирования и деагломерации. Азотирование привело к увеличению параметров и объема элементарной ячейки исходного соединения – более чем на 6%. Исследование магнитных свойств были выполнены с помощью измерительного комплекса PPMS-9 при комнатной температуре. Установлено, что частичное замещение атомов самария более тяжелыми атомами эрбия в подрешетке редкоземельного металла в сочетании с эффектом внедрения атомов азота в кристаллическую решетку исходного соединения увеличивают такие магнитные характеристики, как намагниченность насыщения, коэрцитивная сила. Сравнительный анализ магнитных гистерезисных свойств порошковых образцов показал, что увеличение длительности измельчения порошков Sm–Er–Fe–N с помощью высокоэнергетического шарового помола способствует повышению основных магнитных характеристик.



**Физико-химическое исследование циклогексанкарбонатов кальция****Гельдиева Г.Г.**

Преподаватель

*Туркменский государственный университет имени Махтумкули,
кафедра неорганической и аналитической химии, Ашхабад, Туркменистан**E-mail: gulyageldiyewa@mail.ru*

Сельскохозяйственное производство является крупнейшим потребителем фосфорнокислых солей кальция, используемых в качестве удобрений фосфора. Однако применение их сдерживается рядом факторов, основным из которых является pH среды. Известно, что в карбонатных почвах, где $\text{pH} \geq 7$ независимо от вида и состава, усвояемость фосфорных удобрений, определяемая их гидролизуемостью, не превышает 25-35% [1-3].

Следовательно, в карбонатных почвах разложение (гидролизуемость) является определяющим фактором качества удобрений фосфора. В связи с этим, в данной работе проводились изучения разложения (гидролиза) трикальцийфосфата при $\text{pH} \geq 7$ с участием в системе “ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{HL} - \text{H}_2\text{O}$ ” органических компонентов.

На основании исследований было установлено, что лимитирующей стадией реакции разложения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ является процесс связывания ионов кальция органическим анионом в устойчивые комплексные соединения. Для выяснения данного предположения, исходя из того, что Ca^{2+} относится к “жестким кислотам Льюиса”, предварительно было проведено модельное исследование реакций комплексообразования кальция с органическими лигандами.

В модельном исследовании особое внимание было уделено поиску технологически удобных лигандов. В нашем примере такими оказались циклогексанкарбоновая, циклогексануксусная и некоторые другие кислоты.

В ходе исследования была изучена реакция циклогексанкарбоновой кислоты с ионами кальция, где для вновь полученного соединения найденные значения элементного состава хорошо согласуются с рассчитанными для формулы $[\text{Ca}(\text{ЦГК})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ИКС анализы показывают образование производных кальция с хелатным циклом строения. $\Delta \nu^{\text{C-O}}$, представляющий разность $\nu_{\text{ас}}^{\text{C-O}}$ и $\nu_{\text{с}}^{\text{C-O}}$ колебаний, принадлежащих к СООН группе, составляет 134 см^{-1} [4].

Эбулиоскопическое (в бензоле) измерение молекулярной массы позволяет предположить о мономерности образуемого соединения.

Анализы изучения растворимости модельного соединения (63,20%) и соединений смеси, полученных в результате разложения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с НЦГК (74,63% в пересчёте на модельную 62,30%), показывают возможность протекания в системе “ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{НЦГК} - \text{H}_2\text{O}$ ” реакции с образованием $[\text{Ca}(\text{ЦГК})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Литература

1. Горяев М. И., Артамонов А. Ф., Пиотровский С. В. Стимуляторы роста из продуктов переработки нефти // Сахарная свекла. 1977. №4. С. 49-52.
2. Денлиев Н. Д., Кононов А. В. и др. Способ получения органоминерального удобрения. А. С. SU 1768568 А1, СССР. С 05F 11/00, С 05 G 5/00 № 4751068/15. 1992. Бюл. №38.
3. Kiçiyew Ç., Amangulyýew M., Nurow R. we başg. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ we $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{HL} - \text{H}_2\text{O}$ ulgamlarynda pH baglylykda kalsiý fosfatlarynyň erezjiligini we gidrolizini öwrenmek // Bilim. 2019. №3. S. 77-78
4. Ниязов А. Н., Вахабова Х. Д., Золотарёва Ю. В., Абдуллаев Ф. З. Исследование циклоалкилкарбоновых кислот методами газо-жидкостной хроматографии и инфракрасной спектроскопии // Изв. АН ТССР. Сер. ФТХ и ГН. 1969. №5. С. 95-101.



**Инкорпорирование иона самария в структуру слоистого двойного гидроксида****Головин С.Н., Япрынцева М.Н.**

Аспирант 3 года обучения

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,

Институт фармации, химии и биологии, Белгород, Россия

E-mail: 801492@bsu.edu.ru

Гидроталькитоподобные слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют собой соединения, состоящие из бруситоподобных слоев, в которых часть двухвалентных катионов изоморфно замещена трехвалентными. Возникающий при этом избыточный положительный заряд компенсируется анионами, которые локализованы в межслоевом пространстве. Общая формула СДГ может быть представлена следующим образом: $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$, где M(II) и M(III) – катионы двух- и трехвалентных металлов соответственно, а A^{n-} – n-валентный анион. Одной из главных особенностей СДГ является возможность изменять в широких пределах их катионный и анионный состав, что позволяет получать материалы со специфическими свойствами, например, каталитическими, оптическими или электрическими [1, 2].

В последние годы значительно возрос интерес к получению гидроталькитоподобных структур, содержащих ионы редкоземельных элементов. Синтез лантанидсодержащих слоистых двойных гидроксидов сопряжен с рядом сложностей, главной из которых является большой ионный радиус лантанидов. В некоторых случаях могут возникать специфические трудности. Так, внедрение катионов церия (III) осложняется тем, что они весьма легко окисляются до четырехвалентного состояния. Ранее нами уже был успешно синтезирован образец СДГ состава Ni/AlCe [3]. Самарийсодержащие слоистые двойные гидроксиды являются одними из наименее изученных соединений подобного рода; количество посвященных им публикаций крайне мало [4]. Между тем, существуют исследования, согласно которым допированные самарием материалы проявляют повышенную фотокаталитическую активность [5].

В рамках настоящей работы методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой выполнен синтез самарийсодержащего образца состава Ni/AlSm (5% самария по отношению к алюминию) и проведено сравнение его характеристик и свойств с образцом Ni/AlCe. Однофазность образцов подтверждается данными рентгенофазового анализа, а наличие катионов редкоземельных элементов – энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Для полученных образцов исследованы морфология и термические превращения. Также определены параметры элементарной кристаллической ячейки, для самарийсодержащего образца они несколько выше: $a = 3,04 \text{ \AA}$ и $c = 23,15 \text{ \AA}$ для Ni/AlCe; $a = 3,07 \text{ \AA}$ и $c = 23,86 \text{ \AA}$ для Ni/AlSm.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» при поддержке гранта РФФИ № 20-33-90178.

Литература

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications // Catal. Today. 1991. V. 1. P. 173-301.
2. Wang L., Li B., Zhao X., Chen C., Cao J. Effect of Rare Earth Ions on the Properties of Composites Composed of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Layered Double Hydroxides // PLoS ONE. 2012. V. 7. I. 6. P. 1–11.
3. Golovin S.N., Yaprntsev M.N., Ryltsova I.G., Veligzhanin A.A., Lebedeva O.E. Novel Cerium-containing Layered Double Hydroxide // Chem. PaP. 2019. V. 74. P. 367-370.
4. Smalenskaite A., Şen S., Salak A.N., Ferreira M.G.S., Beganskiene A., Kareiva A. Sol-Gel Derived Lanthanide-Substituted Layered Double Hydroxides $Mg_3/Al_{1-x}Ln_x$ // Acta Phys. Pol. A. 2018. V. 133 I. 4. P. 884-886.
5. Bellardita M., Di Paola A., Palmisano L., Parrino F., Buscarino G., Amadelli R. Preparation and Photoactivity of Samarium Loaded Anatase, Brookite and Rutile Catalysts // ApP. Catal. B. 2011. V. 104. P. 291-299.



Фазовые переходы в комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразол-5-ил-замещенными трет-бутилнитроксилами

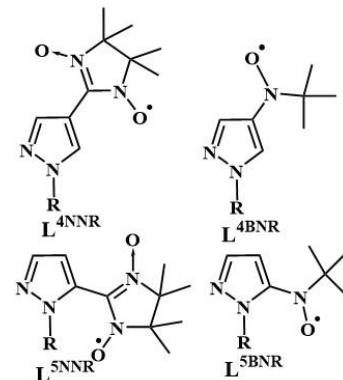
Голомолзина И.В.

Младший научный сотрудник

Международный томографический центр СОРАН, Новосибирск, Россия

E-mail: irina.obsharova@tomo.nsc.ru

«Дышащие кристаллы» на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразол-4-ил-замещенными 2-имидазолин-1-оксидами ($\text{L}^{4\text{NNR}}$) и трет-бутилнитроксидами ($\text{L}^{4\text{BNR}}$) вызывают повышенный интерес в связи с присущей им способностью претерпевать обратимые термоиндуцируемые структурные перестройки твердой фазы, сопровождаемые магнитными аномалиями и изменением цвета [1-2]. С целью изучения подобных перестроек были также синтезированы комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с пиразол-5-ил-замещенными 2-имидазолин-1-оксидами ($\text{L}^{5\text{NNR}}$). Показано, что перенос парамагнитного фрагмента в положение 5 пиразольного цикла приводит к исчезновению подобных эффектов для твердых фаз цепочно-полимерного строения, и только на одном примере биядерного комплекса был зафиксирован спиновый переход [3].



Представляемая работа посвящена исследованию свойств гетероспиновых комплексов на основе 1-R-5-(N-трет-бутил-N-оксиамино)-пиразолов ($\text{L}^{5\text{BNR}}$) и $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. В результате синтезирован ряд трет-бутилнитроксильных радикалов $\text{L}^{5\text{BNR}}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, \text{Bu}$) и комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними молекулярного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{BNR}}]$ и полимерно-цепочечного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{BNR}}]_\infty$ строения. Особый интерес представляет реакция $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с $\text{L}^{5\text{BNnPr}}$, в результате которой в зависимости от условий ее проведения образуются полимерный $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{BNnPr}}]_\infty$ и два молекулярных димера α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{BNnPr}}]_2$ и β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{BNnPr}}]_2$. По данным РСА геометрия молекул α - и β -фазы совпадает, но отличается их упаковка в кристаллической структуре. Было обнаружено, что при нагреве до 300 К происходит обратимый фазовый переход α -фазы в β -фазу, которая в свою очередь при дальнейшем нагревании до $T=318$ К, претерпевает необратимый фазовый переход в комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{BNnPr}}]_\infty$ цепочно-полимерного строения.

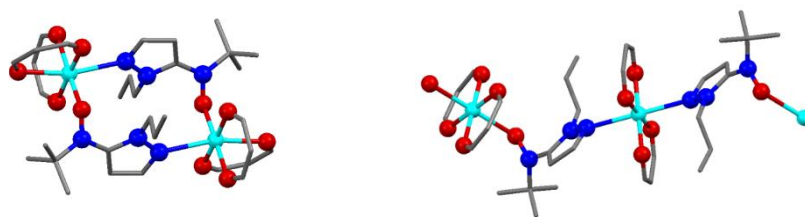


Рис. 1. α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{BNnPr}}]_2$ (слева), фрагмент цепи $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{BNnPr}}]_\infty$ (справа)

Литература

1. Овчаренко В. И., Марюнина К. Ю., Фокин С. В., Третьяков Е. В., Романенко Г.В., Икорский В. Н. Спиновые переходы в неклассических системах // Изв. АН. Сер. Хим. 2004. № 11. С. 2304-2325.
2. Tretuyakov E. V., Tolstikov S.E., Suvorova A. O., Polushkin A. V., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Veber S. L., Fedin M. V., Stass D. V., Reijerse E., Lubitz W., Zueva E. M., Ovcharenko V. I. Crucial Role of Paramagnetic Ligands for magnetostructural anomalies in “Breathing Crystals” // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 9385–9394.
3. Фокин С. В., Костина Э. Т., Третьяков Е. В., Романенко Г. В., Богомяков А. С., Сагдеев Р. З., Овчаренко В. И. Спиновый переход в молекулярном гетероспиновом комплексе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(1-метилпиразол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-3-оксид-1-оксидом // Изв. АН. Сер. Хим. 2013. № 3. С. 660-670.



Особенности взаимодействия в системе иридий – карбид кремния в широком интервале температур

Голосов М.А., Лозанов В.В.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: m.a.golosov@gmail.com

Благодаря сочетанию уникальных свойств: высокой температуры плавления (2447°C), исключительно низкой скорости рецессии в кислороде даже при высоких температурах, высокой механической прочности - иридий является востребованным металлом при разработке сверхвысокотемпературных сплавов, керамических покрытий и композиционных материалов для высокотемпературных приложений. Кроме того, он используется как компонент сверхвысокотемпературного «клея» для соединения керамических деталей в изделия сложной формы [1]. Другим важным компонентом материалов для высокотемпературных приложений является карбид кремния, обладающий высокой твердостью, прочностью, стойкостью к истиранию, высокой теплопроводностью, стойкостью к тепловому удару и высокой окислительной устойчивостью [2]. Для управления поведением материалов, содержащих иридий и карбид кремния, необходимо исследование процессов, происходящих при взаимодействии данных компонентов. Однако сведения о системе иридий – карбид кремния весьма малочисленны.

Целью работы является изучение особенностей взаимодействия в системе Ir-SiC в интервале температур 800-1900°C. Для достижения цели были проведены эксперименты с образцами, приготовленными из смесей порошков Ir и SiC в различном мольном соотношении. Детальное изучение диффузионных процессов было проведено на контактных парах, состоящих из пластин иридия и SiC. Продукты взаимодействия порошковых смесей и контактных пар были изучены комплексом физико-химических методов исследования (РФА, СЭМ/ЭДС, КР и ИК спектроскопия).

Установлен качественный и количественный фазовый состав продуктов, образующихся при взаимодействии иридия с карбидом кремния. Определены температуры появления отдельных силицидных фаз - Ir₃Si, Ir₂Si, Ir₃Si₂ и IrSi. До 1000°C взаимодействия не происходит, при 1000°C наблюдается образование фазы Ir₃Si. Дальнейший нагрев до 1300°C приводит к образованию фаз Ir₂Si и Ir₃Si₂ в образцах с мелкодисперсными компонентами. При 1400°C наблюдается образование фазы IrSi во всех образцах. При дальнейшем нагреве T ≥ 1500°C происходит смена типа взаимодействия. Взаимодействие происходит с образованием жидкости различного состава, которая при охлаждении кристаллизуется с образованием всех возможных силицидов иридия для данной системы, что подтверждают данные РФА, морфологического и элементного анализа. В ходе взаимодействия иридия с карбидом кремния выделяется свободный углерод, что подтверждают данные КР спектроскопии. Из данных элементного анализа шлифов диффузионных пар «иридий – карбид кремния» можно сделать вывод о том, что скорость диффузии атомов иридия выше, чем скорость атомов кремния при взаимной диффузии на границе раздела иридий – карбид кремния. Во всем температурном диапазоне тройных соединений Ir – Si – C и силицидов с содержанием кремния более 50 ат. % не обнаружено.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-19-00075.

Литература

1. Singh J. P. и др. Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites VI.: John Wiley & Sons, 2014.
2. Strife J.R., Smeggil J.G., Worrell W.L. Reaction of Iridium with Metal Carbides in the Temperature Range of 1923 to 2400 K // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. I. 4. P. 838–845.



**Особенности синтеза двумерного коллоидного селенида цинка****Графова В.П.***Аспирант 2 года обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: Lunichkinavp@bk.ru*

Двумерные наночастицы обладают рядом преимуществ по сравнению с материалами других размерностей благодаря своим уникальным оптическим и электронным свойствам: рекордным полосам поглощения и люминесценции, высокому квантовому выходу и подвижности заряда в плоскости листа. В последнее время внимание исследователей сместилось в сторону экологичных материалов, одним из которых является селенид цинка - прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 2,7 эВ. Диапазон поглощения и люминесценции данного материала лежит в ближней УФ-области, поэтому двумерный селенид цинка будет интересен как УФ-эммитер. В настоящей работе был разработан метод коллоидного синтеза двумерного селенида цинка, проведен анализ роста наночастиц, а также характеристика методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной и рентгеновской дифракции.

Синтез проводился коллоидным методом с формированием ламеллярной системы из смеси коротко- и длинноцепочечных аминов при температуре 140-200 °С в токе аргона. В качестве прекурсоров использовался олеат цинка и раствор элементарного селена в октиламине. Стабилизация поверхности, состоящей из разнозаряженных атомов цинка и селена, осуществлялась смесью лигандов: олеиновой кислотой и амином, связывание с поверхностью происходило за счет карбоксильной и аминогруппы соответственно. После проведения реакции нанопластины осаждались в центрифуге и отмывались смесью толуола с триоктилфосфином для связывания остаточного селена. В ходе проведения серии синтезов было изучено влияние температуры и количества олеиновой кислоты на рост определенных популяций.

Кинетика роста наночастиц была изучена методом спектроскопии поглощения на спектрометре Varian Cary 50. Спектрально было выделено несколько популяций наночастиц, отличающихся длиной волны поглощения. При температуре 140 °С наблюдался рост трех популяций, толщины которых соответствуют поглощению 280, 310 и 350 нм. Установлено, что при повышении температуры или добавлении олеиновой кислоты в качестве второго лиганда осуществлялся преимущественный рост популяции 350 нм. Наибольший интерес вызывают материалы с полосами поглощения и люминесценции в видимой области, то при получении селенида цинка предпочтительнее рост именно вышеупомянутой популяции, модификация которой позволит наиболее эффективно осуществить красный сдвиг.

Анализ методом рентгеновской дифракции показал гексагональную фазу вюрцита, наблюдается сжатие решетки вдоль направлений (100) и (101), вдоль направления (001) параметры решетки совпадают с параметрами для объемного кристалла. Полученные данные согласуются с результатами электронной дифракции.

Распределение нанопластинок по размерам было получено с помощью просвечивающей электронной микроскопии, их латеральные размеры варьируются в пределах 10-15 нм в ширину и 20-80 нм в длину, при этом толщина около 2 нм. С увеличением температуры роста латеральные размеры увеличиваются в среднем на 10 нм в длину и на 1 нм в ширину.

Таким образом, в данной работе предложен новый метод синтеза двумерного полупроводника ZnSe. Комплексом методов изучена кристаллическая структура, морфология, оптические свойства. Оптимизация условий роста позволила получить двумерные атомно-тонкие наночастицы с узкими экситонными полосами в УФ диапазоне, что интересно для ряда приложений.



Новые одномерные координационные полимеры лантанидов и их применение для люминесцентной термометрии

Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М.

Аспирант 3 года обучения

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

E-mail: grebenyuk@inorg.chem.msu.ru

Координационные полимеры привлекают значительное внимание исследователей благодаря возможному применению их в качестве катализаторов, материалов для хранения и разделения газов, люминесцентных и сенсорных материалов. Одним из перспективных применений координационных полимеров на основе лантанидов являются ратиометрические люминесцентные термометры, работа которых основана на зависимости интенсивности полос люминесценции лантанидов от температуры.

Для поиска новых соединений для люминесцентной термометрии мы обратились к пивалатам (2,2-диметилпропаноатам) лантанидов, которые демонстрируют большое число разнообразных архитектур благодаря уникальным стерическим свойствам пивалат-аниона. Разнолигандные комплексы $\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$; piv^- = пивалат; en = этилендиамин) синтезировали по прямой реакции $\text{Ln}(\text{piv})_3$ с en в ацетонитриле.

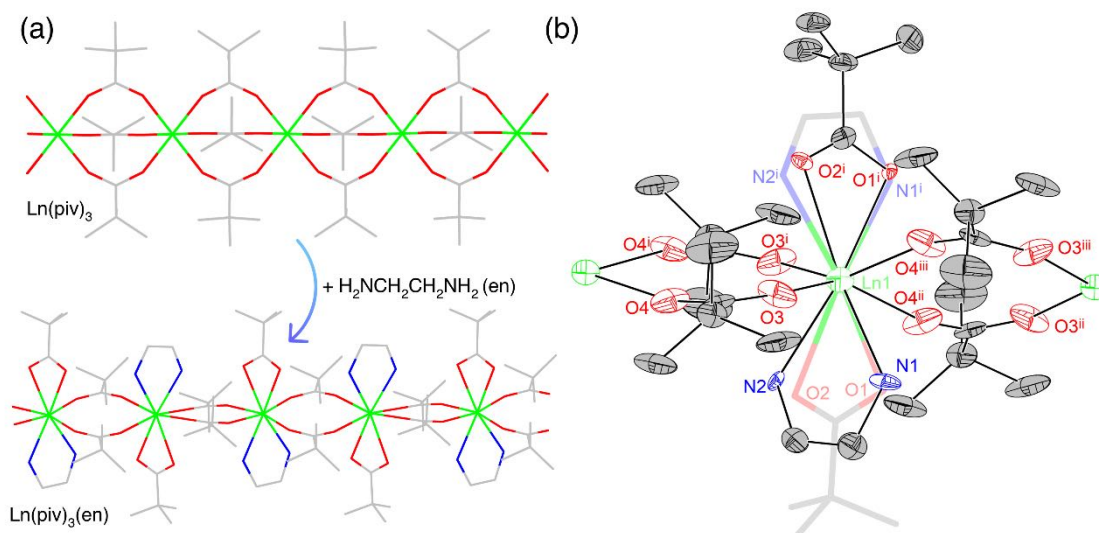


Рис. 1. (a) Трансформация $\text{Ln}(\text{piv})_3$ в $\text{Ln}(\text{piv})_3(\text{en})$. (b) Фрагмент кристаллической структуры $\text{Eu}_{0.53}\text{Tb}_{0.47}(\text{piv})_3(\text{en})$.

Трансформация одного координационного полимера в другой (Рис. 1) приводит к изменению структурного типа лигандов с только мостиковых на мостиковые и хелатные, что способствует эффективной подстройке координационного окружения под радиус конкретного лантанида и приводит к существованию структурного типа для всех элементов ряда от La до Lu.

Исследованы люминесцентные свойства гетерометаллического $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{piv})_3(\text{en})$ и выявлена температурная зависимость спектров люминесценции. Термометрический параметр (отношение интегральных интенсивностей полос люминесценции Eu и Tb) линейно зависит от температуры в диапазоне от -80 до $+80$ °C, что делает возможным использование соединения для люминесцентной термометрии. Максимальная относительная чувствительность составляет $0.2\% \cdot \text{K}^{-1}$.

Исследование выполнено за счет гранта РФФ (проект № 19-73-00277).

Люминесцентные металл-органические каркасы с алифатическими дикарбоксилатными мостиками

Демаков П.А.

Аспирант 4 года обучения

Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: demakov@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе алифатических лигандов обладают рядом свойств, принципиально отличающих от «ароматических» аналогов - низкой фотоактивностью, повышенной гидрофобностью, конформационным дыханием. При этом МОКП с алифатическими и алициклическими мостиками достаточно редки, что обуславливает повышенный интерес к ним. [1]

В данной работе синтезированы и исследовались несколько серий полифункциональных люминесцентных координационных полимеров, в которых интенсивная люминесценция обеспечивается ионами лантаноидов с дополнительными лигандами-антеннами (bpy - 2,2-бипиридил; phen - 1,10-фенантролин), а другие свойства полимерного каркаса – анионом транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты (chdc^{2-}), одним из доступных в промышленном масштабе лигандов с алифатическим остовом.

Серии имеют формулы $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3] \cdot x\text{G}$ (**1**), $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{chdc})_3] \cdot x\text{G}$ (**2**), $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{chdc})] \cdot \text{DMF}$ (**3**) и $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{Cl})(\text{chdc})] \cdot x\text{G}$ (**4**; $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; G = переменный гостевой состав). Установлено влияние растворителя, молекулярного размера лиганда-антенны, а также анионного состава среды при синтезе на строение образующегося продукта.

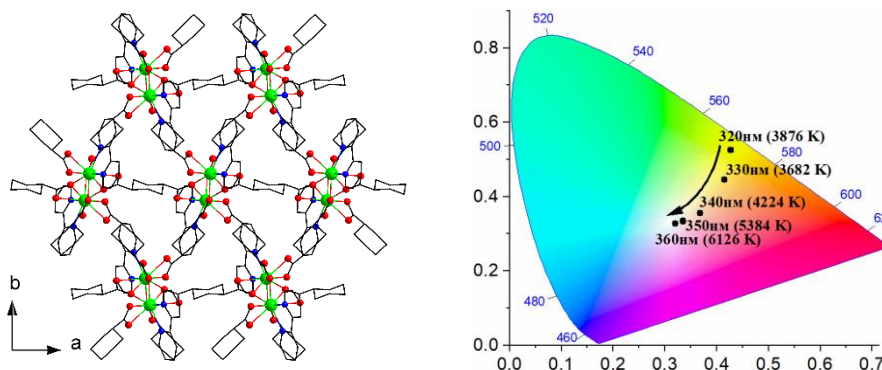


Рис. 1. Проекция трехмерного каркаса **1** вдоль кристаллографической оси *c* (слева).

Диаграмма цветности CIE 1931 образца $[\text{Y}_{1.68}\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.24}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$ (справа).

Индивидуальные соединения серий **1** и **2** являются яркими люминофорами с чистотой цвета от 77.4% до 100% и квантовыми выходами до 63%. Получение смешаннометаллических координационных полимеров позволило регулировать цвет эмиссии в широком диапазоне. В частности, был получен люминофор $[\text{Y}_{1.68}\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.24}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$ с практически идеальным белым цветом люминесценции (характеристическая длина волны 576 нм, чистота 5.6%, квантовый выход 20%).

Для соединений серии **3**, содержащих крупные каналы с общим удельным объемом пустот 29% от объема кристалла, исследовался люминесцентный отклик на включение различных молекул. Обнаружено тушение люминесценции $[\text{Tb}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{chdc})] \cdot \text{DMF}$ разбавленными растворами коричневого альдегида, что позволяет рассматривать это соединение как перспективный сенсор на коричный альдегид.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, номер проекта 19-33-90195.

Литература

1 Demakov P.A., Bogomyakov A.S., Urlukov A.S., Andreeva A.Yu., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Transition Metal Coordination Polymers with Trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate: Acidity-Controlled Synthesis, Structures and Properties // Materials. 2020. V. 13. I. 2. P. 486.

Синтез и изучение сорбционных, магнитных свойств пористых металл-органических координационных полимеров

Дубских В.А.

Аспирант 2 года обучения

Института неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

E-mail: dubskikh@niic.nsc.ru

Сочетая в себе ионы металлов и органические полициклические лиганды, пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) обладают широким набором уникальных функциональных свойств. Недавно было показано, что использование серо-содержащих гетероциклических лигандов существенно улучшает сорбционные характеристики таких МОКП за счет индукционных диполь-дипольных взаимодействий молекулы субстрата с поляризуемым гетероатомом [1, 2]. Кроме того, богатые электронами тиофеновые лиганды должны обеспечивать лучшие обменные взаимодействия между парамагнитными центрами (ионами 3d металлов) в каркасе МОКП. В рамках настоящей работы нами были синтезированы новые одно-, двух- и трёхмерные координационные полимеры на основе Co^{2+} и Ni^{2+} , а также 2,2'-бифтиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H_2btdc) в качестве мостикового лиганда. Установлены их кристаллические структуры, фазовый и химический состав, термическая стабильность, подробно изучены магнитные и сорбционные свойства.

Полученные соединения на основе ионов кобальта (II) состоят из однотипных трёхъядерных строительных блоков $\{\text{Co}_3(\text{RCOO})_6\}$, соединенных между собой с помощью органических мостиковых лигандов в трёхмерные пористые каркасные структуры. Были проведены измерения изотерм адсорбции N_2 , O_2 , CO , CO_2 и CH_4 при различных температурах, получены термодинамические параметры и рассчитана селективность адсорбции для бинарных газовых смесей по разным моделям, включая модель IAST. Были проведены измерения магнитной восприимчивости в диапазоне температур 1.77 – 330 К в магнитных полях до 10 кОе. Анализ этих зависимостей обнаружил корреляцию магнитных свойств со структурными особенностями изучаемых МОКП.

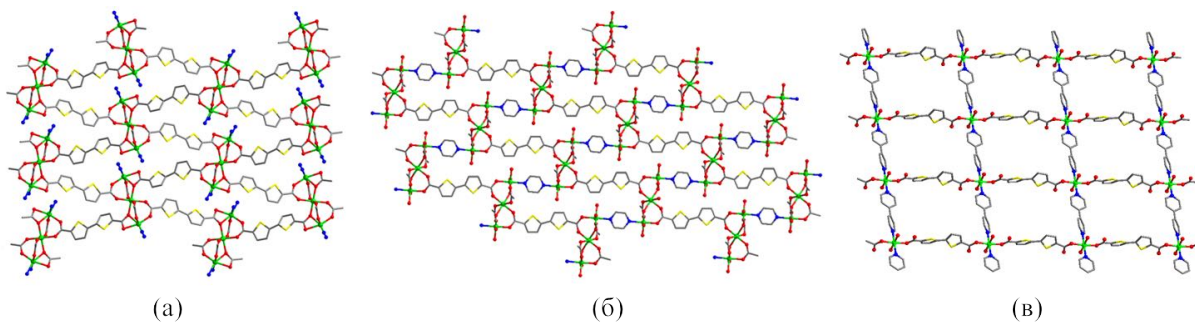


Рис. 1. Проекция координационных полимеров $[\text{Co}_3(\text{btdc})_3(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot 4\text{DMF}$ (а), $[\text{Co}_3(\text{btdc})_3(\text{pz})(\text{dmf})_2]\cdot 4\text{DMF}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (б) и $[\text{Ni}(\text{btdc})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (в).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00203).

Литература

- Demakov P. A., Volynkin S. S., Samsonenko D. G., Fedin V. P., Dybtsev D. N. // A selenophene-incorporated metal-organic framework for enhanced CO_2 uptake and adsorption selectivity // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 4396.
- Bolotov V. A., Kovalenko K. A., Samsonenko D. G., Han X., Zhang X., Smith G. L. et al. // Enhancement of CO_2 uptake and selectivity in a metal-organic framework by the incorporation of thiophene functionality // *Inorg. Chem*. 2018. V. 57. P. 5074–5082.



Фотолюминесценция полимерных композиций на основе полиметилметакрилата и многослойных полупроводниковых квантовых точек

Исаева А.А.

Аспирант 4 года обучения

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет», Институт химии и химико-фармацевтических технологий, Барнаул, Россия

E-mail: anastasya.isaeva.1993@mail.ru

Многослойные квантовые точки (КТ) типа «ядро/оболочка/оболочка» синтезированы методом возникающих реагентов непосредственно в малополярной среде метилметакрилата (ММА) в процессе синтеза оптически прозрачных люминесцирующих полимерных композиций. В качестве слоев КТ выступают «чистые» и легированные ионами марганца (II), свинца (II), меди (I, II), европия (III) сульфиды кадмия и цинка. Примерами полученных многослойных КТ являются ZnS/CdS/ZnS, Zn(Mn)S/CdS/Zn(Mn)S, Zn(Mn)S/Cd(Cu)S/Zn(Pb)S, Zn(Mn)S/Cd(Cu)S/Zn(Eu)S и др.

Для синтеза многослойных КТ были применены трифторацетаты соответствующих металлов и тиацетамид. Использование тиацетамида в качестве сульфидирующего реагента обеспечивает постепенное взаимодействие ионов металлов с сероводородом, образующимся при разложении тиацетамидных комплексов непосредственно в среде мономера при нагревании. Варьирование концентрации, последовательности введения легирующих компонентов, времени образования каждого легированного слоя определяет условия формирования каждого слоя и многослойной полупроводниковой структуры в целом, отличающейся легирующими компонентами и их концентрацией в каждом слое.

После получения устойчивых растворов многослойных КТ в среде мономера, они были переведены в стеклообразное состояние термической полимеризацией ММА в блоке в присутствии пероксида бензоила. Таким образом получены серии полимерных композиций, отличающихся составом и структурой входящих в них многослойных КТ. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии установлено, что размер неагрегированных КТ в данных композициях, как правило, не превышает 10 нм. Размер агрегированных частиц достигает нескольких десятков нм. В полимерных матрицах они находятся внутри глобул, которые в процессе полимеризации образуют макромолекулы, а также в пустотах, которые образуются при формировании надмолекулярной структуры полимера. Коллоидные частицы и агрегаты покрыты слоем комплексных соединений, величина которого зависит от условий термического воздействия на композиции, в том числе в процессе их синтеза [1].

Зарегистрирована фотолюминесценция полученных композиций. Общими чертами всех полученных спектров является сложность полос люминесценции, их неоднородное уширение, вызванное дисперсией частиц по размерам и разнообразием поверхностных состояний. Для каждой серии полимерных композиций выявлены закономерности положения полос люминесценции и их интенсивности от состава и структуры многослойных КТ, условий синтеза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90023.

Литература

1. Смагин, В.П., Давыдов, Д.А., Унжакова, Н.М., Бирюков, А.А. Синтез и спектральные свойства коллоидных растворов сульфидов металлов // ЖНХ. 2015. № 12. С. 1734-1740.



**Оптические особенности квантовых точек CdSe,
модифицированных додекантиольными стабилизаторами**
**Ишанкулов А.Ф.¹, Шамилов Р.Р.², Халилов К.Ф.¹, Мухамадиев Н.К.¹,
Галяметдинов Ю.Г.²**

Аспирант 3 года обучения

¹Самаркандский государственный университет, г. Самарканд, Узбекистан

²Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия

E-mail: Ishankulov-alisher@mail.ru

Люминесцентные полупроводниковые нанокристаллы или квантовые точки (КТ), в связи с их уникальными оптическими свойствами КТ являются перспективным материалом для применения в самых различных областях, в частности: ведутся разработки по использованию КТ в светоизлучающих диодах, дисплеях, лазерах, солнечных батареях и т.д. [1].

Для практического применения часто поверхность готовых КТ модифицируют путем замены лиганда (стабилизатора). Для модификации поверхности необходимо, чтобы новый стабилизатор связывался с поверхностью сильнее, чем существующий. Поэтому в процессе замены лиганда используют КТ, стабилизированные жирными кислотами и аминами, которые дальнейшем заменяют на молекулы, имеющие в своем составе тиольные группы.

Синтез ядер CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой (ОК), осуществляли по известной методике [2], с небольшими изменениями. Замена лиганда КТ CdSe, стабилизированный додекантиол (ДДТ) был получен смешиванием 1 мл раствора синтезированный КТ CdSe в толуоле ($C=4,35 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и 25 мкл ($6,61 \cdot 10^{-3}$ ммоль) ДДТ при 80 °С в течение 2 часов. Далее в смесь добавили этанол до опалесценции и центрифугировали, полученный осадок КТ растворяли в толуоле, процесс повторяли 3 раза. КТ CdSe имеет узкий и низко интенсивный пик люминесценции при 587 нм.

Из спектра поглощения (рис 1) видно, что положение пика не меняется, а замена олеиновой кислоты на тиольные лиганды приводит к полному тушению люминесценции КТ CdSe (рис 2).

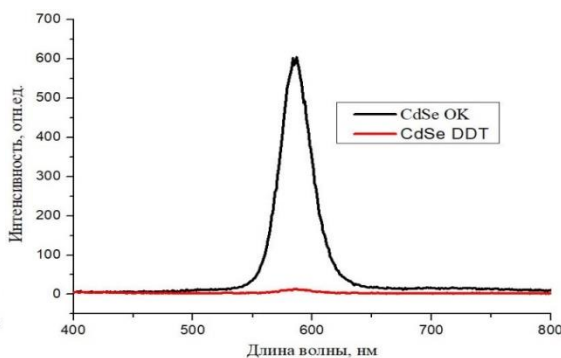
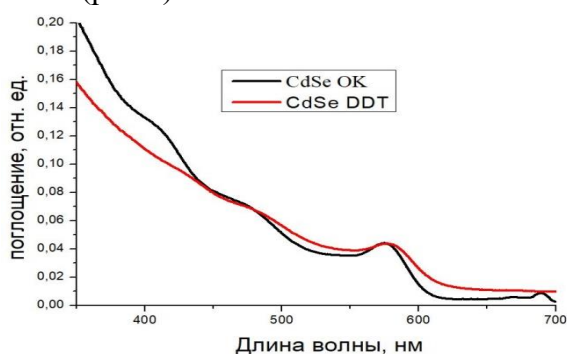


Рис. 1. Спектры поглощения КТ CdSe Рис. 2. Спектры люминесценции КТ CdSe

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-43-160009.

Литература

1. Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P.H. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review // *Materials*. 2010. V. 3. P. 2260-2345.
2. Ишанкулов, А. Ф., Шамилов, Р. Р., Галяметдинов, Ю. Размерно-оптические характеристики квантовых точек CdSe/ZnS, модифицированных тиольными стабилизаторами // *Вестник технологического университета*. 2020. Т. 23. № 3. С. 19-23.



Особенности структурных и люминесцентных характеристик наночастиц на основе оксида тантала, допированного редкоземельными элементами

Кошечкина Е.Д.,^{1,2} Светогоров Р.Д.,³ Храмов Е.В.³

Аспирант 4 года обучения

¹ *Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия*

² *Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

³ *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия
E-mail: katiakosh@gmail.com*

Наночастицы (НЧ) на основе биосовместимых оксидов металлов представляют собой перспективную платформу для создания новых фармсредств направленного действия, в частности, для люминесцентной диагностики онкологических заболеваний. Так, регулирование размеров и химии поверхности НЧ открывает возможности для управления временем циркуляции препарата в крови и удержания в тканях, а также адресной доставки НЧ в опухоль. Среди биосовместимых материалов пентаоксид тантала Ta_2O_5 выделяется своей относительно невысокой стоимостью, а также низкой энергией фоонов, что позволяет допировать матрицу оксида комбинациями различных редкоземельных элементов (РЗЭ), получая НЧ с высоким квантовым выходом. Известно, что НЧ, допированные РЗЭ, отличаются узкими полосами излучения и фотостабильностью.

Таким образом, в данной работе были синтезированы и изучены НЧ следующих составов: Ta_2O_5 , $Ta_2O_5:Eu$, $Ta_2O_5:Er,Yb$. Для того чтобы понять, как условия синтеза влияют на свойства материалов, каждый состав был получен при помощи сольвотермального и золь-гель методов. Структура, состав и морфология синтезированных НЧ были исследованы комплексом физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии, метод низкотемпературной сорбции азота). Анализ локального окружения ионов металлов проводился при помощи EXAFS- и XANES- спектроскопии. Метод Ритвельда использовался для уточнения структуры порошков по данным, полученным с использованием синхротронного излучения. Изучены люминесцентные свойства НЧ, допированных РЗЭ. Для возбуждения ап-конверсионной люминесценции использовался лазер с длиной волны 980 нм, для даун-конверсионной - ртутная лампа.

В результате были подобраны условия синтеза НЧ с размером ядра до 100 нм, позволяющие получать однофазные материалы с высоким оптическим откликом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90194.



Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с производными 2-(тозиламино)-бензилиден-п-(4-азидометил-бензоил)-гидразона

Кошелев Д.С.¹, Мустакимов Р.Э.²

Аспирант 1 года обучения

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dan_kosh@mail.ru

Люминесценция в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне в настоящее время привлекает большой интерес, в частности, из-за ее медико-биологических применений. Координационные соединения (КС) лантанидов являются одним из наиболее важных классов ИК излучателей из-за ряда особенностей. Так, узкие эмиссионные полосы с постоянным положением в спектре и большие времена жизни возбужденного состояния позволяют легко детектировать люминесценцию на фоне автофлуоресценции клеток. В нашей научной группе были ранее изучены КС лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(2-арилоил)-гидразонами, которые сочетают высокий квантовый выход люминесценции в ближней ИК области, высокое поглощение и растворимость в биоинертных растворителях [1]. В то же время для применения в качестве таргетного биомаркера необходима возможность связывания КС с комплиментарными целям пептидными цепочками. Такое связывание возможно провести при помощи так называемых клик-реакций, например, азидо-группы с ацетиленовым остатком. Поэтому в рамках данной работы предлагается получить КС лантанидов с производными 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(4-азидометил-бензоил)-гидразона, а также изучить их люминесцентные и физико-химические свойства.

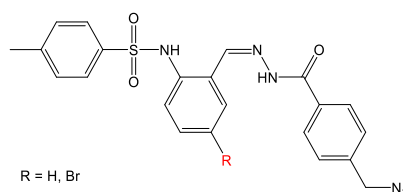


Рис. 1. Структурная формула H_2LR производных 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(4-азидометил-бензоил)-гидразонов (H_2LH ($R = H$) и H_2LBr ($R = Br$)).

Синтез оснований Шиффа был осуществлён по реакции конденсации 4-(азидометил)бензогидразида с N-(2-формилфенил)-4-метилбензолсульфонамидом и N-(4-бром-2-формилфенил)-4-метилбензолсульфонамидом. В свою очередь синтез КС лантанидов проводился по реакции:



Состав полученных соединений был установлен по совокупности данных 1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, ИК спектроскопии, ТГА и элементного анализа. Оказалось, что все КС обладают растворимостью в ТГФ, ацетонириле и ДМСО, при этом $Ln(LBr)(HLBr)$ демонстрирует большую растворимостью (до 21 г/л в ТГФ) чем $Ln(LH)(HLH)$, а растворимость $K[Ln(LR)_2]$ превышает 100 г/л. Коэффициенты молярной экстинкции КС достигают $31\,500\ (M \cdot cm)^{-1}$, что в сочетании с высокими квантовыми выходами (до 4.6% в растворе ДМСО) делает соединения состава $K[Yb(LBr)_2]$ перспективными для люминесцентной биовизуализации.

Литература

1. A.D. Kovalenko, I.S. Bushmarinov, A.S. Burlov, L.S. Lepnev, E.G. Ilina, V. V. Utochnikova. The peculiarities of complex formation and energy transfer processes in lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene- N -benzoylhydrazone // Dalt. Trans. 2018. V. 47. I. 13. P. 4524–4533.

**Получение высокочистого хрома методами СВС-металлургии****Кубанова А.Н., Икорников Д.М.***Аспирант 1 года обучения**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения**Российской академии наук, Черноголовка, Россия**E-mail: churuchik@mail.ru*

Хром еще с начала XIX века получил широкое практическое применение, благодаря своим уникальным физическим свойствам и значительному распространению в природе. Сегодня хром активно применяется для получения жаропрочных сплавов, функциональных покрытий, крупноформатных дисплеев, инструмента, бытовой техники и многих других целях [1].

Среди основных способов получения высокочистого хрома выделяют два промышленных метода: алюмотермическое и электролитическое восстановления хрома из его оксидов. Метод алюмотермии обеспечивает получение технической чистоты (до 99,5%), пригодной для использования хрома в качестве лигатуры в металлургических процессах. Метод электролиза позволяет получить хром с чистотой до 99,95%, что позволяет обеспечить его применение в технологиях получения тонких защитных пленок. Одним из основных требований к качеству высокочистого хрома является степень его чистоты по содержанию примесей, которое не должно превышать 0,02%. Однако, достижение столь высокого уровня чистоты в современных промышленных методах возможно лишь после проведения дополнительной рафинирующей обработки, значительно повышающей себестоимость технологического процесса.

В настоящих тезисах освещается задача по разработке химико-технологических основ получения высокочистого хрома с чистотой не менее 99,7% на основе ресурсосберегающих процессов СВС-металлургии, что позволит занять промежуточное положение между распространенными промышленными способами его получения.

В соответствии с работами [2, 3], а также проведенным первым итерациям экспериментов установлено, что воздействие центробежных сил способствует более полному фазоразделению продуктов горения СВС систем. Однако, немало важным является подбор оптимального содержания элементов-восстановителей хрома, температуры предварительного нагрева реагентов, массы и объема исходной смеси, степень воздействия центробежной перегрузки. Положительная динамика по получению более высокой чистоты хрома с каждой итерацией параметров подтверждает возможность решения поставленной задачи и позволяет сделать вывод о применимости и перспективности одностадийного метода СВС-металлургии в данной работе.

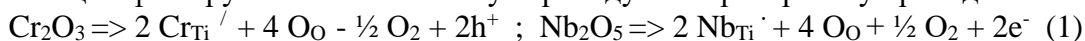
Литература

1. Кубанова А.Н., Санин В.Н., Мартынов Д.А., Юхвид В.И. Синтез литого высокочистого Cr методами центробежной СВС-металлургии // Симпозиум по горению и взрыву: тезисы докл. XV Всерос. симпозиума. (Москва, 29 ноября – 4 декабря 2020 г.). Москва, 2020. С. 144-146.
2. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D. and Yukhvid V., Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting—SHS Process // Open Journal of Metal. 2013. V. 3. 2B. P. 12-24.
3. Санин В.Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС-технологий: Дисс. – доктор техн. наук, Черноголовка, 2007.



**Полупроводниковые газовые сенсоры на основе TiO₂, легированные Nb (V) и Cr (III) для детектирования газов-восстановителей во влажном воздухе****Куранов Д.Ю.***Аспирант 2 года обучения**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: kuranov.mitya@mail.ru*

Полупроводниковые газовые сенсоры на основе SnO₂, In₂O₃, WO₃, ZnO применяются для определения газов в воздухе на уровне ПДК и ниже, они миниатюрны и удобны в работе, долговечны, однако существует проблема влияния влажности на величину сигнала, дрейфа сенсорных характеристик. Сенсоры на основе TiO₂ менее изучены, так как данный материал обладает высоким удельным сопротивлением, что затрудняет работу с сенсорами на его основе, вместе с тем известно о малом влиянии влажности на величину его сенсорного отклика. Введение Nb_{VI}⁵⁺ (r_i=0.64Å) – донорного заместителя на позиции Ti_{VI}⁴⁺ в его подрешетке (r_i=0.605Å) может способствовать уменьшению сопротивления вследствие увеличения количества носителей заряда в TiO₂, стабилизации фазы анатаза, а Cr_{VI}³⁺ (r_i=0.615Å) – акцепторного заместителя – стабилизации фазы рутила и возможному переходу сенсора к p-типу проводимости.



Образцы получены методом распылительного пиролиза в пламени и охарактеризованы методами РФА, РФЭС, БЭТ, ТПВ-H₂, ТГ и ДТА (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики полученных материалов

Материал	S _{уд} , м ² /г	TiO ₂ (анатаз/рутил), %	ОКР TiO ₂ (анатаз/рутил), нм
TiO ₂ /Nb0%	35.2	87.2 / 12.8	20.7 / 23.0
TiO ₂ /Nb1%	40.8	89.7 / 10.3	20.8 / 26.0
TiO ₂ /Nb2%	49.2	91.1 / 8.9	19.5 / 27.7
TiO ₂ /Nb4%	65.8	92.3 / 7.7	21.3 / 26.5
TiO ₂ /Cr1%	48.5	32.3 / 67.7	22.4 / 17.0
TiO ₂ /Cr2%	49.9	1.8 / 98.8	18.2 / 13.9
TiO ₂ /Cr4%	65.5	0-1 / 99-100	- / 11.0

С увеличением содержания Nb(V) и Cr (III) растет удельная площадь поверхности материалов; Nb(V) способствует увеличению содержания фазы анатаза, Cr (III) – рутила.

Сенсоры TiO₂/Nb₁₋₄% демонстрируют наибольший сенсорный отклик на сероводород, ацетон и метанол (концентрация ПДК рабочей зоны), демонстрируя n-тип проводимости, а легированные Cr (III) – p-тип проводимости. Введение Nb (V) понижает удельное сопротивление и увеличивает сенсорный сигнал при отн. вл. 0 – 90 % (рис.1). Проведен сравнительный анализ сенсоров с n- и p- типом проводимости (TiO₂, лег. Nb (V) и Cr (III) соответственно). Для определения стабильности сенсорного отклика на газы – восстановители проведены длительные повторяющиеся измерения при рабочих, а также при максимальной температуре (500 °C) при отн. влажности 0 – 90 %.

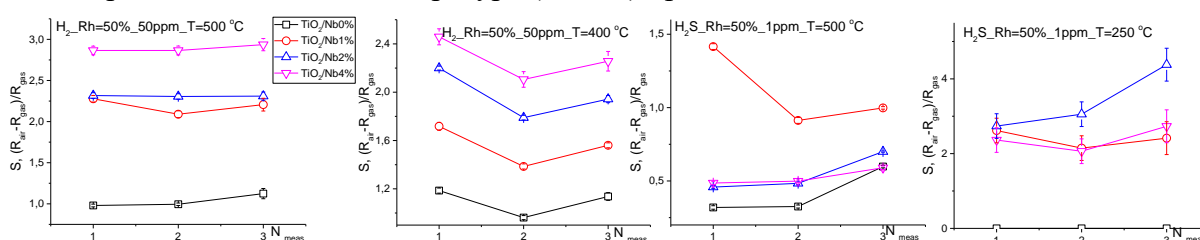


Рис. 1. Зависимость сенсорного сигнала от количества измерений

Проведенные испытания не показали уменьшение сенсорного отклика с течением времени, однако наблюдается разброс значений в зависимости от детектируемого газа и концентрации легирующего компонента, что предположительно может быть связано с постепенным полиморфным переходом фаз TiO₂.



РСА исследование компрессионно-индуцированных магнитно-структурных фазовых переходов в двух гетероспиновых комплексах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_{\infty}$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Allyl}$)

Летягин Г.А.^{1,2}

Аспирант 4 года обучения

¹Новосибирский государственный университет,
физический факультет, Новосибирск, Россия

²Международный томографический центр СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: gl@tomo.nsc.ru

Важной задачей современной химии является создание и исследование новых соединений – сенсоров внешнего давления или температуры. Дышащие кристаллы – гетероспиновые комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ со стабильными нитроксильными радикалами – известны своей способностью к проявлению магнитно-структурных фазовых переходов при изменении температуры, давления и пр. [1-3] Данные фазовые переходы связаны с трансформациями координационного окружения иона $\text{Cu}(\text{II})$, входящего в гетероспиновый обменный кластер $\{>\text{N}-\text{O}^{\bullet}-\text{Cu}-\text{O}^{\bullet}-\text{N}<\}$, и приводят к изменению эффективного магнитного момента соединения. Для детального понимания природы фазовых переходов в дышащих кристаллах необходимо проведение РСА исследования температурно- и компрессионно-индуцированных трансформаций структуры комплекса. Необходимо отметить, что РСА эксперименты под давлением для подобных соединений проводятся крайне редко в связи с техническими сложностями.

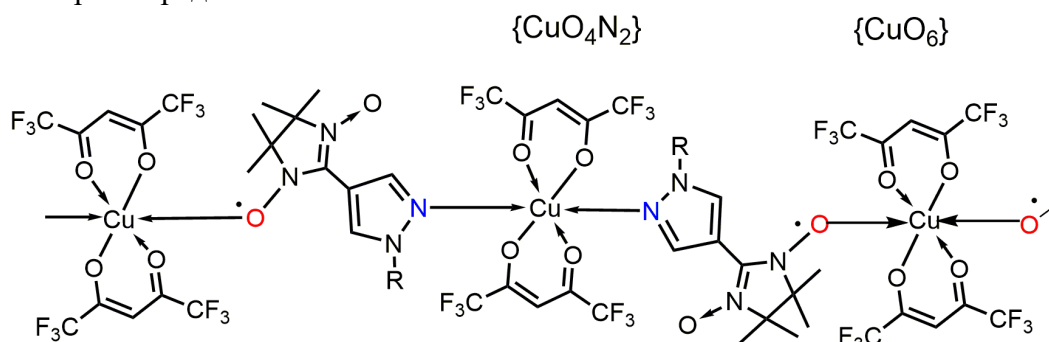


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи в структурах $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Allyl}$).

В данной работе представлены результаты изучения компрессионно-индуцированных изменений структур двух полимерно-цепочечных комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) со спин-мечеными алкилпиразолами L^{R} ($\text{R} = \text{Et}, \text{Allyl}$) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]$ с мотивом цепи «голова-голова» (рис. 1). Обнаружено, что характер трансформаций кристаллических структур этих комплексов при охлаждении и при повышении давления принципиально различается. При этом, приложение давления к кристаллам, как $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]$, так и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Allyl}}]$, приводит к схожим перестройкам структуры, хотя температурно-индуцированные изменения структур данных комплексов существенно различаются. Обнаруженные структурные трансформации комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]$ согласуются с результатами магнетохимических измерений под давлением.

Благодарности. Научный руководитель – д.х.н. Г. В. Романенко; магнетохимические измерения под давлением – к.х.н. К. Ю. Марюнина; финансовая поддержка – грант РФФ 17-13-01022.

Литература

1. V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya. Breathing Crystals from Copper Nitroxyl Complexes // Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. M. A. Halcrow. New York: Wiley-VCH. 2013. P. 239–280.
2. M. V. Fedin, S. L. Veber, E. G. Bagryanskaya, V. I. Ovcharenko. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 341–356.
3. K. Yu. Maryunina, X. Zhang, S. Nishihara et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 7788–7791.



Комплексообразующие свойства N,N-бис(карбоксиметил)-O,O-диизопропиламинофосфоната

Мирзаянов И.И., Гарифзянов А.Р.

Аспирант 3 года обучения

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Химический институт им. А. М. Бутлерова,

Казань, Россия

E-mail: ildar4016@mail.ru

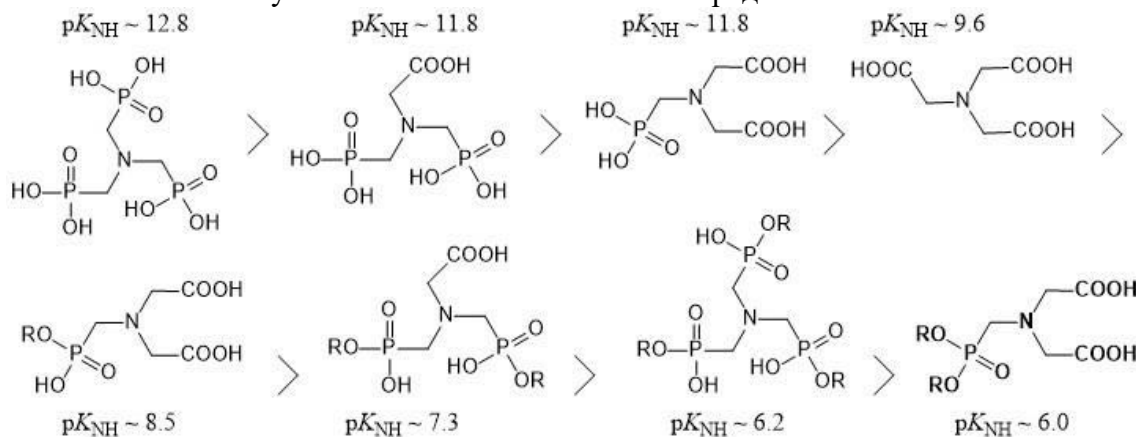
Среди большого числа лигандов особого внимания заслуживают иминодиуксусная и нитрилтриуксусная кислоты и их разнообразные производные, в том числе содержащие фосфорорганические группировки. Ввиду сравнительно низкой устойчивости комплексов иминодиуксусной кислоты, она представляет интерес из-за наличия в структуре вторичной аминогруппы, что позволяет использовать её как полупродукт в синтезе высокодентатных лигандов, таким образом существенно расширяя круг потенциальных комплексонов.

Ранее нашей группой была разработана методика и осуществлен синтез [1] N,N-бис(карбоксиметил)-O,O-диизопропиламинофосфоната (**H₂L**). Методом pH-метрического титрования были изучены комплексообразующие свойства **H₂L** в водном растворе с щелочноземельными и переходными металлами при соотношении M²⁺:**H₂L** 1:1.

Таблица 1. Значения констант устойчивости комплексов **H₂L** с металлами (I 0.2 M (KNO₃), T 25 ± 0.1°C)

M ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
lgβ[ML]	2.22	3.47	2.58	2.09	6.19	7.27	8.30	6.17	5.31

Анализ результатов с полученными ранее данными [2] показал, что существует прямая зависимость между значением pK_{NH} лиганда и константами устойчивости комплексов. Так, в ряду исследованных нами лигандов и похожими известными комплексонами **H₂L** имеет наименьшую основность, а комплексоны щелочных и щелочноземельных металлов наименее устойчивы, ряд комплексонов в порядке уменьшения констант устойчивости комплексов представлен ниже:



R = C₁ – C₄

Литература

- Garifzyanov A. R., Petrov S. N., Shurygin I. D., Ivshin K. A., Kataeva O. N., Cherkasov R. A. Synthesis, structure, and complexing properties of 2,2'-{[(diisopropoxyphosphoryl)methyl]azanediyl}diacetic acid // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. №. 2. P. 362-363.
- Garifzyanov A. R., Shurygin I. D., Cherkasov R. A. Complexing Properties of Organophosphorus Analogs of Nitrilotriacetic Acid: Aminotris(O-alkyl methylenephosphonic Acids) // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 60, No 9. P. 1860-1866.



**Новая структурная модификация $\text{Nd}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$** **Муртазоев А. Ф.**

Аспирант 2 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, РоссияE-mail: alisher@inorg.chem.msu.ru

Комбинирование в кристаллической структуре соединений тригонально пирамидальных блоков по типу SeO_3^{2-} либо TeO_3^{2-} и тетраэдрических блоков таких как PO_4^{3-} или SO_4^{2-} , вызывает интерес с точки зрения фундаментальных вопросов структурного дизайна, так как их взаимодействия при формировании анионного каркаса не изучены. Существующего массива известных соединений с такими структурными блоками весьма мало для формирования четкой картины и обобщения основных структурных черт данного семейства структур. В связи с чем возникает задача о целенаправленном поиске соединений, в структуре которых имеются вышеуказанные структурные блоки.

В ходе поиска новых соединений в системе Nd-Se-Co-S-O-H по аналогии с соединениями общего состава $\text{Ln}_2\text{M}(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Zn}$; $\text{Ln}=\text{Y-Lu}$) [1] гидротермальным методом был получен новый моноклинный политип ранее известного соединения $\text{Nd}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Исследование структуры, которого показало, что в ней наблюдается разупорядочение укладки слоёв.

Параметры элементарной ячейки для известной ромбической модификации: $P2_12_12_1$, $a = 6.699(4) \text{ \AA}$, $b = 7.101(1) \text{ \AA}$, $c = 16.39(2) \text{ \AA}$, $Z = 4[2]$, а для новой моноклинной: $P2_1/c$, $a = 7.0815(2) \text{ \AA}$, $b = 6.6996(2) \text{ \AA}$, $c = 16.7734(5) \text{ \AA}$, $\beta = 101.256(1)^\circ$, $Z = 4$, $wR(F^2)=0.061$, $S=1.55$.

В общих чертах структура моноклинного политипа не отличается от структуры ромбических политипов семейства состава $R^{3+}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($R^{3+}=\text{Sm}, \text{Nd}, \text{Tb}$)[4,3,5], которую составляют электронейтральный гетерополиэдрические слои $\{\text{Nd}(\text{SeO}_3)(\text{HSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_\infty$ параллельно (001) и обладают характерной анионной топологией типа уранофена. Атомы Nd имеют одну кристаллографический независимую позицию и находятся в окружении семи O($\text{Nd-O}\approx 2.456 \text{ \AA}$), и одного OH($\text{Nd-OH}=2.443(4) \text{ \AA}$) аниона. Слои между собой связаны через водородные связи молекул воды ($\text{OH}\cdots\text{O}\approx 2.849$), находящихся межслоевом пространстве.

Для нового политипа сняты ИК и КР спектры, в которых наблюдаются характерные моды колебаний для O-H, H_2O , O-Se-O, HSeO_3^- , SeO_3^{2-} .

Проводится расчет методом DFT для определения энергии кристаллических структур обоих политипов, что поможет уточнить устойчивость моноклинного политипа.

Автор выражает благодарность к.г.-м.н. Аксёнову С. М. за помощь с определением структуры. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект №. 20-77-10065).

Литература

1. Lin J., Diefenbach K., Silver M. A., Dalal N. S., Albrecht-Schmitt T. E. Structure-Property Correlations in the Heterobimetallic 4f/3d Materials $\text{Ln}_2\text{M}(\text{TeO}_3)_2(\text{SO}_4)$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{or Lu}$; $\text{M} = \text{Co or Zn}$) // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. Iss. 9. P. 4606–4615.
2. Milagros P., Enjalbert R., Castro A., Trombe J.-C., Galy J. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of $\text{Nd}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. P.87-93.
3. Koskenlinna, M., Mutikainen, I., Leskelä, M. Niinistö, L. $\text{Sm}(\text{HSeO}_3)(\text{SeO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1994. V. 50. P. 1384–1386.
4. Burns W. L., Ibers J. A. Syntheses and structures of three f-element selenite/hydroselenite compounds. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 1457–1461.





Синтез композитных материалов на основе SnO₂/TiO₂ и наночастиц Pt, Au, Ag для детектирования формальдегида
Насриддинов А.Ф.

Аспирант 3 года обучения

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: a.f.nasriddinov@gmail.com

Формальдегид является летучим органическим соединением, который широко применяется в бытовых и строительных материалах внутри помещений. Будучи одним из основных загрязнителей воздуха в жилых и промышленных помещениях, формальдегид может вызывать раздражение глаз и носа, повреждение центральной нервной системы и различные респираторные заболевания.

Для эффективного обнаружения химических веществ в окружающей среде, в том числе и формальдегида, требуется чувствительный, селективный и простой в конструкции аналитический сенсор. Перспективными материалами в данном случае являются газовые сенсоры резистивного типа на основе полупроводниковых оксидов металлов. Такие устройства обладают необходимой чувствительностью для детектирования основных загрязнителей воздуха на уровне соответствующих пороговых значений, однако необходимые для этого рабочие температуры достаточно высоки. В настоящее время перспективным подходом для снижения рабочей температуры газовых сенсоров является использование композитов на основе полупроводниковых оксидов и фотосенсибилизаторов, работающих под воздействием излучения света в УФ и видимом диапазоне.

В качестве фотосенсибилизатора может выступать нанокристаллический TiO₂, который под действием УФ излучения проявляет высокую активность в окислении различных (как органических, так и неорганических) соединений при комнатной температуре. Взаимное расположение энергетических зон TiO₂ и металлоксидного полупроводника SnO₂ таково, что при УФ излучении перенос электронов происходит из зоны проводимости TiO₂ в зону проводимости SnO₂. Это приводит к эффективному разделению носителей заряда в пространстве и, следовательно, к уменьшению скорости рекомбинации. Введение в полупроводниковую матрицу наночастиц благородных металлов, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях окисления, является перспективным подходом для детектирования газов при более низких температурах.

В настоящей работе нанокompозиты SnO₂/TiO₂, содержащие 3 мол.% TiO₂, были синтезированы методом химического осаждения из растворов. Композиты SnO₂/TiO₂ были дополнительно модифицированы наночастицами Pt, Au, Ag путём пропитки раствором Pt(acac)₂ и золями, содержащими наночастицы Au и Ag, стабилизированные цитрат-анионами.

Композитные материалы были исследованы методами ПЭМ, РФА, РФЭС, ИК и рамановской спектроскопии, спектроскопии поглощения в УФ и видимой области. Были проведены исследования сенсорных свойств полученных материалов при взаимодействии с формальдегидом (в диапазоне 0.12 – 1.0 ppm) в темновых условиях и при облучении УФ светодиодом ($\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$) в диапазоне температур T=300-25°C.

Установлено, что модификация SnO₂ диоксидом титана приводит к смещению диапазона газовой чувствительности в низкотемпературную область. Модификация наночастицами Pt, Au, Ag привела к уменьшению рабочей температуры сенсоров вплоть до комнатной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 19-19-00357.





Трёхмерные керамические структуры на основе замещенных фосфатов кальция, полученные FAST-спеканием

Орлов Н.К.

Аспирант 4 года обучения

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: nicolasorlov174@gmail.com

Создание керамических имплантатов является комплексной задачей, включающей несколько стадий, каждая из которых требует отработки – синтез материала, формование, получение керамики (спекание), исследование его биологических и механических свойств. Спектр используемых материалов широк – от наиболее схожего с костной тканью гидроксиапатита - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (обладающего, однако, крайне низкой скоростью резорбции в организме) до гораздо более растворимого замещенного щелочными металлами трикальциевого фосфата (CaMPO_4). Формование материала в виде специальных структур, необходимых для достаточного уровня osteoconductive и резорбции, проводится методами аддитивных технологий. Однако, такой трёхмерный каркас должен быть максимально прочным, а значит и максимально плотным, для чего в случае замещенных фосфатов кальция необходима разработка специальных методов спекания.

Дело в том, что увеличение плотности именно замещенного трикальциевого фосфата является достаточно нетривиальной задачей, что связано с тем, что в фосфатах кальция, где часть кальция частично замещена ионами других металлов (в частности, калием и/или натрием), сильно ускорена диффузия катионов, но значительно замедлена диффузия фосфатных анионов. Первый фактор, который на первый взгляд должен способствовать лучшему спеканию материалов, в реальности приводит к эффекту обратному – в результате интенсивной диффузии катионов процессы рекристаллизации происходят слишком быстро, что приводит к большим зернам (быстрому движению границ зерен) и мешает удалению пор из объема зерен.

Решением проблемы может быть использование альтернативных методов спекания, таких как электроискровое спекание (SPS) и быстрое спекание (flash-спекание), где спекание происходит при помощи проходящего через образец электрического тока. Их принципиальное отличие между собой состоит в том, что в случае электроискрового спекания ток проходит преимущественно через графитовую пресс-форму, в то время как образец в большей степени испытывает резкий нагрев, а также воздействие электромагнитного поля. Кроме того, к образцу прикладывается значительное давление. В случае же быстрого спекания ток проходит непосредственно через образец в отсутствие какого-либо давления.

В данной работе были впервые проведены эксперименты по получению трёхмерных керамических материалов на основе замещенных фосфатов кальция методами SPS и flash-спекания. Были исследованы микроструктура полученных образцов, кривые усадки, проведен анализ зерен получившихся керамик, а также определены параметры спекания замещенных фосфатов при прохождении электрического тока.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №19-38-90199 и №19-03-00940.





Высокоэнергетические катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе слоистых оксидов переходных металлов с низким содержанием $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ антиструктурных дефектов

Орлова Е.Д., Савина А.А., Абакумов А.М.

Аспирант 1 года обучения

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: Elena.Orlova2@skoltech.ru

В настоящее время разработка аккумуляторов с высокой плотностью энергии, применяемых в производстве электротранспорта и прочих портативных электронных устройств, является одной из наиболее быстро развивающихся отраслей промышленности. Одними из наиболее перспективных высокоэнергетических катодных материалов являются Ni-обогащенные слоистые оксиды переходных металлов, обладающие высокой удельной емкостью ~ 200 мАч/г. Однако при длительном циклировании удельная емкость данных материалов существенно снижается, что связано с наличием $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ анти-сайт дефектов. Ранее было показано, что влияние поверхностного и объемного вкладов $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ антиструктурных дефектов на электрохимические свойства катодных материалов на основе слоистых оксидов переходных металлов различно, однако анализ этих вкладов был осуществлен только с помощью качественной оценки.

В связи с этим, целью данной работы является установление влияния условий синтеза Ni-обогащенного NMC $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ на количество анти-сайт $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ дефектов на поверхности и в объеме материала и электрохимические свойства.

В ходе представленной работы однофазные образцы $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ с гомогенным распределением элементов были получены методом соосаждения смешанных гидроксидов или карбонатов, где в качестве источника переходных металлов были использованы сульфаты или ацетаты, с последующей высокотемпературной обработкой с источником лития в атмосфере кислорода. Особое внимание было уделено количественному анализу $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ анти-сайт дефектов: их содержание было оценено с помощью уточнения структуры методом Ритвельда и анализа микрофотографий высокого разрешения с помощью программного пакета StatSTEM, который, в свою очередь, позволяет количественно оценить поверхностный и объемный вклады. Согласно полученным данным, обнаружено, что количество антиструктурных дефектов значительно меньше в образцах, полученных с помощью гидроксидного соосаждения (2,54 и 2,12% для сульфатных и ацетатных прекурсоров, соответственно), по сравнению с образцами, осажденными в виде карбонатов (3,05 и 4,43 % для сульфатных и ацетатных прекурсоров, соответственно), что, по-видимому, связано с образованием локально восстановительной среды во время высокотемпературной обработки карбонатных соединений. Более того, благодаря методу статистической обработки микрофотографий StatSTEM, установлено, что чем больше объемный вклад в общее разупорядочение, тем ниже значения разрядной емкости и стабильности. Так, несмотря на меньшее содержание дефектов в образце, полученном с помощью соосаждения гидроксидного прекурсора из ацетатов переходных металлов, по сравнению с образцом, полученным из сульфатов, объемный вклад дефектов для этого образца выше на 5-10%, что приводит к значительному уменьшению удельной емкости на 10-15 мАч/г и стабильности при длительном циклировании примерно на 10%.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ), грант - 20-13-00233.



Люминесцентные комплексы Re(I) на основе октахлоро-1,10-фенантролина

Петюк М.Ю.

Аспирант 2 года обучения

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

E-mail: petyuk@niic.nsc.ru

Последние десятилетия наблюдается растущий интерес к люминесцентным комплексам рения типа $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{L}]^{0/+1}$, где $(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ – 1,4-дииминный лиганд. Данные соединения рассматриваются как перспективные биологические метки, противораковые препараты, оптические сенсоры, эмиттеры для OLED-устройств, а также фотосенсибилизаторы для солнечных батарей. Для биологических применений наиболее важными являются Re(I) люминофоры, профили возбуждения и эмиссии которых находятся в окне прозрачности биологических тканей (красный и ближний ИК диапазон). Перспективной стратегией дизайна таких эмиттеров является введение электроноакцепторных заместителей в ароматическую систему дииминового лиганда.

В данной работе для этой цели в качестве диимина нами был выбран октахлоро-1,10-фенантролин (phen-Cl_8). На его основе синтезировано семейство комплексов состава $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{Br}]$ **1**, $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3\text{OTf}]$ **2** и $[\text{Re}(\text{phen-Cl}_8)(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]\text{OTf}$ **3** (рисунки 1a). Синтезированные комплексы в поликристаллическом состоянии при комнатной температуре демонстрируют фотолюминесценцию в красном диапазоне (рисунки 1b) с квантовыми выходами ~2% и временами жизни от 1 до 15 мкс. В растворах (CH_3CN , CH_2Cl_2) наблюдается значительный батохромный сдвиг этих полос эмиссии (на ~50 нм). Экспериментальные данные, подкрепленные DFT и TD-DFT расчетами указывают, что наблюдаемая фосфоресценция обусловлена возбужденными состояниями $^3(\text{M}+\text{L})\text{L}'\text{CT}$ типа.

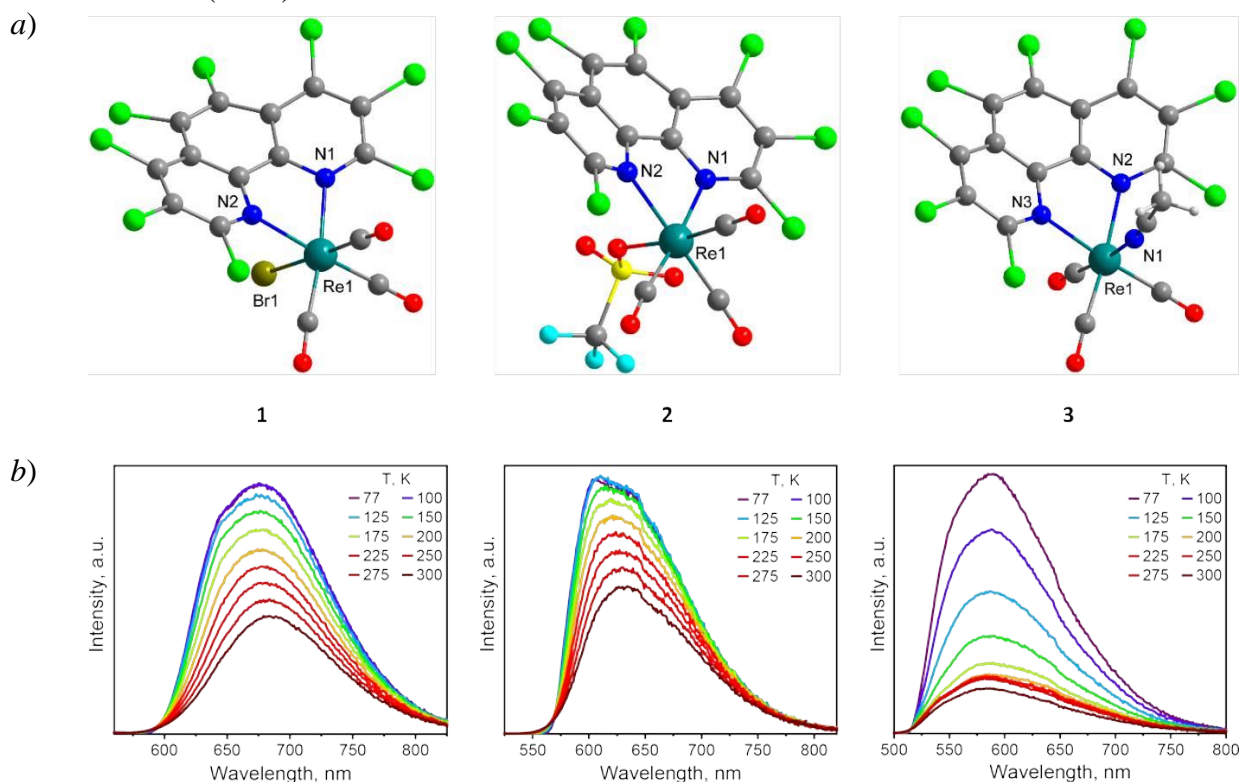


Рис. 1. (a) Структуры комплексов **1–3** (сolvатные молекулы и противоион TfO^- не показаны); (b) Спектры эмиссии **1–3** в зависимости от температуры ($\lambda_{\text{возб.}} = 425$ нм).

Докладчик выражает благодарность научному руководителю - д.х.н. Артемьеву А.В., а также коллегам, принимавшим участие в данном исследовании: Багрянской А.Ю., Березину А.С., Гушину А.Л., Соколову М.Н.



Синтез слоистых фосфатов кальция внутри гидрогелей путем конверсии альфа-трикальцийфосфата

Преображенский И.И.

Аспирант 1 года обучения

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: preo.ilya@yandex.ru

Гидрогели активно применяются для создания новых биоматериалов, что обуславливается их эластичными, биоактивными и гидрофильными свойствами, а также способности к набуханию и возможности широкому контролированию свойств. Существует возможность создания композиционных материалов на основе гидрогелей, содержащих фосфаты кальция, которые по своему составу будут схожи с костной тканью, которая состоит из органического матрикса (в основном коллаген I типа) и неорганической фазы (гидроксиапатит (ГАП)). Октакальцийфосфат (ОКФ, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и брушит ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) обладают более высокой резорбируемостью по сравнению с ГАП и трикальцийфосфатом (ТКФ) и слоистой структурой, обеспечивающей высокую сорбционную емкость по отношению к остеогенным белкам. Однако при наполнении гидрогелей данными фосфатами кальция не удаётся достичь больших степеней наполнения (до 10 масс.%) из-за образования высоковязкой суспензии.

Целью данной работы явилось получение гидрогелей на основе метакрилата (ПЭГМА, $M=350$ Да) и диакрилата (ПЭГДА, $M=575$ Да) полиэтиленгликоля, апробирование синтеза слоистых фосфатов кальция, таких как ОКФ и брушит, внутри гидрогелей путем конверсии α -ТКФ. Гидрогели получали при реакции фотополимеризации с использованием УФ-лампы. Для синтеза порошков ОКФ и брушита внутри гидрогелей фотосуспензии наполняли α -ТКФ, который после обработки в соответствующих буферных растворах переводили в брушит ($\text{pH}<5$) или в ОКФ ($\text{pH}=5.5-6$). Для конверсии α -ТКФ готовили 0.1 молярные буферы сукцината натрия $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ и янтарной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, которую добавляли для получения нужных значений pH. Образцы гелей, наполненные α -ТКФ выдерживали в течение суток в соответствующих буферах при постоянном перемешивании.

В результате эксперимента удалось достигнуть степени наполнения 60 масс.%, значительно превышающую степень наполнения ОКФ и брушитом (10 масс.%). Для апробирования конверсии частиц α -ТКФ в объёме гидрогеля были выбраны условия, соответствующие областям существования ОКФ и брушита на диаграмме pH-T. Согласно полученным данным при $\text{pH}=5$ и температуре 60°C и $\text{pH}=4.5$ при комнатной температуре в течение 1 суток основной фазой является брушит, что показывает возможность его синтеза внутри геля при соответствующих условиях. В янтарном буфере при гидролизе α -ТКФ происходит замена части гидрофосфатных анионов на сукцинатные, что объясняет наличие пиков, отнесённых к сукцинат@ОКФ. Для синтеза ОКФ наиболее подходящими являются условия $\text{pH}=5.5$ и $T=60^\circ\text{C}$ согласно полученным дифрактограммам. При тех же условиях наблюдаются также пики, отнесённые к α -ТКФ, что связано с неполной конверсией α -ТКФ в ОКФ внутри гидрогеля. После выдерживания гидрогелей, содержащих брушит в исходном составе, образуется многофазный продукт: наблюдаются фазы, соответствующие брушиту, ОКФ и монетиту. Таким образом, степень наполнения гидрогелей слоистыми фосфатами можно увеличить за счёт предварительного наполнения гидрогеля α -ТКФ (до 60 мас.%) и последующей обработки композита в буферных растворах в течение суток для превращения α -ТКФ в ОКФ или брушит.

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ 18-29-11070, 20-33-90303, Наука-XX.





Математическое моделирование взаимодействия водорода с многокомпонентными ИМС на основе гексагональных и кубических фаз Лавеса

Прохоренков М.А.

Аспирант 2 года обучения

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

E-mail: mikl1995@yandex.ru

Развитие альтернативных источников энергии и, в частности, водородной энергетики предопределило повышенный интерес к веществам, способным эффективно аккумулировать и компримировать водород. На сегодняшний день к таким соединениям относятся, в первую очередь, гидриды интерметаллических соединений и сплавов. Каждая конкретная практическая задача, связанная с использованием металлогидридов предполагает поиск и выбор таких интерметаллических композиций, водородсорбционные свойства которых удовлетворяют ее входным и выходным параметрам (давление и температура). Наиболее перспективными для использования в качестве водородсорбционных материалов являются ИМС структурных типов гексагональных и кубических фаз Лавеса.

Целью данной работы было моделирование и исследование водородсорбционных свойств многокомпонентных металлических сплавов на основе титана и циркония, пригодных для использования в металлогидридном компрессоре водорода.

В настоящей работе для расчёта свойств ранее не исследованных ИМС была применена разработанная в нашей лаборатории статистическая модель, использующая уже известные литературные данные термодинамических параметров реакций абсорбции-десорбции водорода интерметаллическими композициями различных структурных типов.

С использованием статистической модели прогноза были рассчитаны водородсорбционные свойства сплавов: $Ti_{0.43}Zr_{0.57}(V_{0.08}Mn_{0.06}Fe_{0.62}Cr_{0.24})_{1.7}$, $Ti(V_{0.07}Mn_{0.42}Fe_{0.17}Cr_{0.34})_{1.44}$, $Ti_{0.88}Zr_{0.12}(Cr_{0.1}Mn_{0.61}Fe_{0.01}Ni_{0.1}Cu_{0.01}V_{0.05})_{2.02}$, $Zr(V_{0.05}Ni_{0.56}Mn_{0.34}Co_{0.05})_{1.83}$, $Zr(V_{0.12}Ni_{0.56}Mn_{0.27}Co_{0.05})_{1.91}$, $Zr(Co_{0.48}Cr_{0.52})_{1.81}$, $Zr_{0.6}Ti_{0.4}(Fe_{0.61}Ni_{0.39})_{1.82}$. Сплавы были синтезированы и охарактеризованы методом РФА и EDX, и для них были построены изотермы абсорбции и десорбции водорода. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для оценки корректности работы модели прогноза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-58-80008.



Комплексообразование в системах, содержащих трихлорацетаты РЗЭ и меди**Пушихина О.С.**

Аспирант 4 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: pushikhina_chem@mail.ru

Возможность комбинировать в одном кластере переходные и редкоземельные элементы в строго заданном соотношении важна с точки зрения использования гетерометаллических комплексов как прекурсоров неорганических материалов.

В работе [1] показано, что возможно формирование протяженной структуры кристаллогидрата состава $[\text{CuNd}_2(\mu_2\text{-CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$. Использование ацетонитрила как растворителя с менее выраженными донорными свойствами приводит к предпочтительной сольватации трихлорацетат-лигандами. Ранее нам удалось выделить новое комплексное соединение $\text{CuNd}_2(\mu_2\text{-CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{MeCN}$, имеющее молекулярный тип кристаллической структуры, что ставит вопрос о целесообразности использования ацетонитрила в качестве агента для получения протяженных структур.

Однако, используя другие РЗЭ в качестве реагентов, например, европий и эрбий, оказалось возможным получить целый спектр новых соединений – гомо- и гетерометаллических координационных полимеров. При переходе от одного металла ряда РЗЭ к другому не наблюдается общего единообразия получаемых комплексов, но, тем не менее, можно выделить некоторые тенденции.

В данной работе представлены структуры нескольких новых соединений, одна из которых изображена на рисунке 1. Также обсуждаются аспекты комплексообразования в водно-органических солевых системах с идентичным мольным соотношением исходных компонентов.

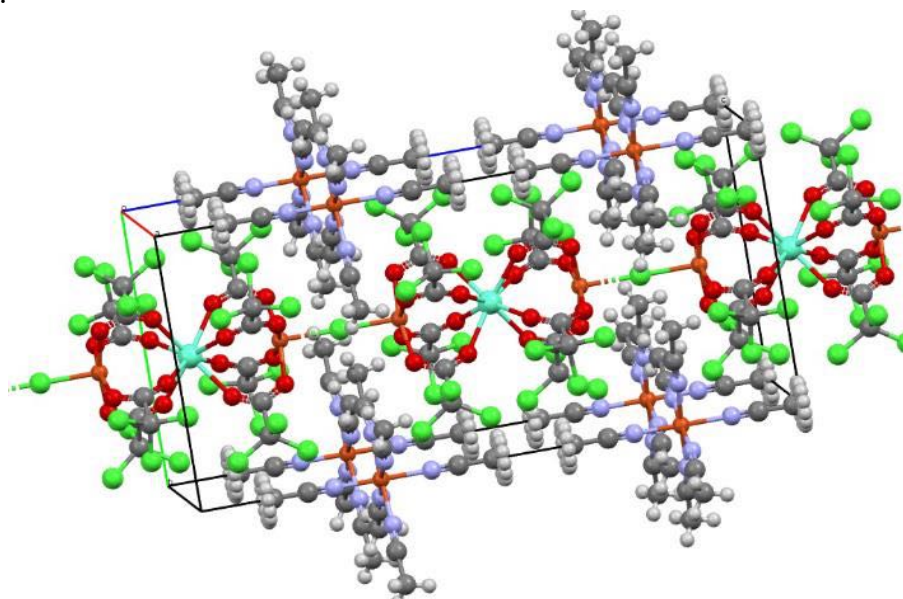


Рис. 1. Фрагмент структуры нового соединения $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{EuCu}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8\text{Cl}]$.

Работа выполнена на приборах ЦКП МГУ имени М.В. Ломоносова, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №19-03-01059 А.

Литература

1. Wojciechowski, W., Legendziewicz, J., Puchalska, M., Ciunik, Z. Comparative magnetic studies of (Sm, Nd) trichloroacetates and their heteronuclear $\text{CuLn}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ systems: structure and spectroscopy of a new type of Eu trichloroacetate // J. Alloys Compd. 2004. V. 380. P. 285.



Синтез и строение дикарбоксилатсодержащих комплексов уранила с изоникотиновой кислотой

Рогалева Е.Ф., Сорокина А.Д.

Аспирант 4 год обучения

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П.

Королева, химический факультет, Самара, Россия

E-mail: e.f.rogaleva@gmail.com

Существенное значение для неорганической и координационной химии имеет решение задач направленного синтеза соединений, в том числе координационных полимеров, которые активно исследуются в последние десятилетия в связи с практической значимостью получаемых на их основе материалов. Нами синтезированы и изучены новые уранорганические координационные полимеры $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{isonic})_2]$ (**I**) и $\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{isonic})(\text{H}_2\text{O})$ (**II**) (isonic - пиридин-4-карбоновая (изоникотиновая) кислота), в которых в качестве мультифункциональных лигандов (линкеров) выступают анионы дикарбоновых кислот – янтарной и глутаровой.

Соединения **I** и **II** были получены методом изотермического испарения водного раствора, содержащего UO_3 , янтарную (соответственно глутаровую) и изоникотиновую кислоты в мольных соотношениях 1 : 3 : 3 (**I**) и 1 : 4 : 3 (**II**).

Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение кристаллов полученного координационного полимера **I**. Координационные числа всех атомов в структуре определены с помощью метода пересекающихся сфер [1]. Установлено, что координационным полиэдром (**КП**) атома урана является пентагональная бипирамида UO_7 , в которой два атома кислорода в аксиальных позициях принадлежат уранильной группировке. В экваториальной плоскости КП три экваториальных атома кислорода принадлежат двум кристаллографически разным сукцинат-анионам, один из которых проявляет тип координации Q^{02} , а другой – B^2 . Сукцинат-ионы типа Q^{02} связаны с каждым из двух атомов урана бидентатно, а сукцинат-ион типа B^2 тоже связывает два атома урана, но с каждым из них он связан монодентатно. Несмотря на разную кристаллохимическую роль, оба типа сукцинат-ионов имеют одинаковую трансoidalную f^3 -конформацию. И, завершая пентагональнобипирамидальное окружение, атом U координирует две молекулы изоникотиновой кислоты, которые являются монодентатными лигандами M^1 и находятся в виде цвиттер-ионов. Структурными единицами кристаллов **I** являются бесконечные цепочки, совпадающие с составом соединения $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2]$, которые принадлежат к кристаллохимической (**КХ**) группе $AQ^{0.5}B^{0.5}M^1_2$, где $A = \text{UO}_2^{2+}$, Q^{02} и $B^2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, а $M^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, комплексов уранила. Типы координации и **КХ** формулы записаны согласно [2].

Результаты термогравиметрического и ИК спектроскопического исследования позволяют предположить, что **II** имеет координационную формулу $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2(\text{isonic})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Структура **II** аналогична по строению комплексу глутарата уранила, в котором роль электронейтрального лиганда играет тетраметилкарбамид [3]. Структура кристаллов построена из бесконечных лент состава $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2(\text{isonic})_2(\text{H}_2\text{O})]$ с **КХ** формулой $A_2Q^{0.5}M^1_3$ ($A = \text{UO}_2^{2+}$, $Q^{02} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4^{2-}$, $M^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и H_2O) и содержит внешнесферные молекулы воды.

Литература

1. Сerezkin V.N., Михайлов Ю.Н. и др. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036-2077.
2. Serezkin V.N., Vologzhanina A.V. et al. Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes—a pyridine-2, 6-dicarboxylate example // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45-53.
3. Новиков С.А., Сerezкина Л.Б., и др. Строение глутаратсодержащих координационных полимеров уранила с органическими амидами // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 1. С. 53-60.





Исследование влияния образования и распада карбидной фазы в лентах сплава Hastelloy C-276, применяемого в технологии длинномерных ВТСП материалов

Сабынина А.С., Маркелова М.Н., Кауль А.Р.

Аспирант 1 года обучения

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

E-mail: natella.sabyn@gmail.com

Наиболее подходящей основой для получения ВТСП лент является металлическая подложка высокопрочного сплава Hastelloy C-276, состоящего преимущественно из никеля с добавлением хрома, молибдена, вольфрама и железа [1]. Шероховатость подложки играет ключевую роль в технологии получения ВТСП материалов, так как при увеличении данного параметра снижаются значения критического тока. Электрохимическая полировка является классической подготовкой лент перед нанесением архитектуры ВТСП, в ходе которой удастся получить необходимую степень шероховатости. Однако, карбидная фаза данным методом не может быть удалена. Роль карбидных частиц в лентах заключается в том, что с одной стороны включения способствуют дисперсионному упрочнению, а с другой – заметно увеличивают шероховатость поверхности. Таким образом, контроль карбидных процессов является важной частью технологического процесса получения ВТСП материалов.

В настоящей работе для исследования карбидных фаз в лентах сплава Hastelloy C-276 были проведены высокотемпературные отжиги лент при температурах 950-1200 °С в течение 0.5-8 часов. Все эксперименты проводились в кварцевых реакторах в атмосфере аргона с пониженным содержанием кислорода ($p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-14} - 1 \cdot 10^{-24}$ атм) с последующей закалкой. Полученные образцы были охарактеризованы методами СЭМ, РСМА, АСМ, рентгеновской дифракции, а также были исследованы механические свойства лент. Отожжённые ленты были прокатаны до 35 мкм.

С помощью анализа снимков поверхности лент после отжигов было обнаружено, что размеры частиц варьируются в широких пределах от 10 нм до 1 мкм. Кроме того, установлено, что размер зерна сплава закономерно увеличивается с ростом температуры и длительности отжига. Методами РСМА и рентгеновской дифракции под скользящим углом удалось доказать карбидную природу частиц, содержащих преимущественно карбиды легирующих элементов: хрома, молибдена и вольфрама. С помощью полученных данных твердости по Виккерсу подтверждено, что с увеличением температуры отжига увеличивается размер зерна и понижается прочность сплава в соответствии с законом Холла-Петча. Отжиг металлических лент суперсплава Hastelloy C-276 при 1150 °С в течение 30 минут приводит к полному растворению карбидов, что позволяет добиться необходимого значения шероховатости. Однако, полученные данные предела прочности из диаграмм растяжения свидетельствуют, что происходит значительное ухудшение механических характеристик в ходе отжигов, что является недопустимым для применения металлических лент Hastelloy C-276 в качестве подложек для нанесения архитектуры ВТСП материала. Произведена повторная прокатка с целью деформационного упрочнения.

Литература

1. Lee S., Petrykin V., Molodyk A., Samoilenkov S., Kaul A., Vavilov A., Vysotsky V., Fetisov S. Development and production of second generation high Tc superconducting tapes at SuperOx and first tests of model cables // Supercond. Sci. Technol. 2014. V. 27. P. 044022-044031.



**Свойства нанокompозитов никеля и кобальта, полученных с использованием в качестве предшественников насыщенных карбоксилатов****Сапрыкин Р.В.¹, Семёнов С.А.¹, Джардималиева Г.И.²***Аспирант 1 года обучения*¹*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: romaj47j@gmail.com*

На основе макромолекулярных карбоксилатов металлов возможно получение перспективных и практичных нанокompозитных материалов, обладающих рядом свойств: оптическими, сенсорными, электрическими, магнитными и др. Такие материалы могут являться катализаторами реакций основного органического синтеза, а также реагентами для улучшения ряда свойств полимеров [1]. Это послужило причиной большого интереса исследователей к такому классу соединений [2].

Молекулы высокоспиновых полядерных комплексов металлов, включающие лиганды с карбоксилатной группой, обладают уникальными магнитными свойствами. Такие молекулы могут сами по себе представлять магниты [3]. В последние годы интенсивно разрабатываются методы синтеза молекулярных ферромагнетиков на основе карбоксилатных полядерных систем, которые могут найти применение в качестве материалов для молекулярной электроники [4].

Термолиз металлополимеров и их предшественников является наиболее простым и распространенным способом, позволяющим ввести в композицию до 90 мас. % коллоидных частиц металла [5].

Полученные карбоксилаты были исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и ДСК. Синтез нанокompозитов никеля проводили в изотермических условиях при температуре $320 \pm 1^\circ\text{C}$, а кобальта при температуре $335 \pm 1^\circ\text{C}$, в течение 9 ч в атмосфере азота. Композиты исследовали методами элементного анализа и ИК спектроскопии, а также ПЭМ, СЭМ и РФА. Кроме этого особое внимание было уделено исследованию магнитных характеристик полученных нанокompозитов.

На основании полученных результатов была получена зависимость коэрцитивной силы от среднего диаметра частиц полученных карбоксилатов, которая позволяет: 1) рассчитать коэрцитивную силу образца, если известна объемная доля ферромагнитной фазы и средний диаметр частиц; 2) определить объемную долю ферромагнитной фазы, если известна коэрцитивная сила образцов и средний диаметр частиц; 3) определить средний диаметр частиц, если известна коэрцитивная сила образцов и доля ферромагнитной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-03-00237).

Литература

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
2. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N. Macromolecular Metal Carboxylates and their Nanocomposites // Berlin-Heidelberg: Springer, 2010. - 305 p.
3. Ruiz-Perez C., Rodr yguez-Mart yn Y., Hernandez-Molina M. et al. Malonic acid: a multi-modal bridging ligand for new architectures and properties on molecule-based magnets // Polyhedron. 2003. V. 22. I. 14–17. P. 2111-2123.
4. Кискин М.А., Еременко И.Л. Химическое конструирование полядерных высокоспиновых карбоксилатов марганца (II) и железа (II) // Усп. хим. 2006. Т. 75. №7. С. 627.
5. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокompозитов // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.



**Соединения в системах RE-Ru-In (RE - Pr, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) в области с высоким содержанием редкоземельных элементов****Седельников Д.В.**

Аспирант 1 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sedelnikov.denis.96@mail.ru

Новые интерметаллиды переменного состава $RE_{26}(Ru_xIn_{(1-x)})_{17}$ (RE - Pr, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) и интерметаллид постоянного состава Gd_6Ru_2In образуются в области с высоким содержанием редкоземельного элемента тройных систем RE-Ru-In. Соединения $RE_{26}(Ru_xIn_{(1-x)})_{17}$ относятся к структурному типу $Sm_{26}(Co_xGa_{(1-x)})_{17}$ [1]. Ранее соединения с таким структурным типом были получены для галлидов редкоземельных элементов с переходными металлами (T – Co, Ni, Ru) [1,2]. Рассматриваемые соединения состава $RE_{26}(Ru_xIn_{(1-x)})_{17}$ являются первыми индидами, принадлежащими к структурному типу $Sm_{26}(Co_xGa_{(1-x)})_{17}$. В литературе известны галлиды, алюминиды и индиды состава RE_6T_2X (X – Ga, Al, In) для редкоземельных элементов (RE – Sc, Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) и переходных металлов (T – Co, Ni, Fe) со структурным типом Ho_6Co_2Ga [3]. В настоящей работе был получен интерметаллид Gd_6Ru_2In с рутением и индием в качестве переходного металла и р-металла соответственно.

Интерметаллиды $RE_{26}(Ru_xIn_{(1-x)})_{17}$ и Gd_6Ru_2In получали сплавлением навесок чистых металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для приведения сплавов в равновесное состояние проводили отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах при 600 °С с последующей закалкой в холодной воде. Полученные после отжига образцы исследовали методами локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP, рентгенофазового анализа на дифрактометре STOE STADI P и рентгеноструктурного анализа по монокристаллу на дифрактометре Bruker – APEX-II CCD.

Кристаллические структуры были определены по данным порошковых рентгенограмм с последующим уточнением по методу Ритвельда. Было установлено, что соединения $RE_{26}(Ru_xIn_{(1-x)})_{17}$ кристаллизуются в тетрагональной ячейке с пространственной группой $P4/mbm$. Соединение Gd_6Ru_2In кристаллизуется в ромбической ячейке с пространственной группой $Immm$. Для соединений $Nd_{26}(Ru_xIn_{(1-x)})_{17}$ и Gd_6Ru_2In были получены монокристаллы и проведен монокристалльный эксперимент, который подтвердил результаты рентгенофазового анализа. Кристаллические структуры обоих типов соединений имеют одинаковый структурный фрагмент: тетрагональные призмы с атомами редкоземельного элемента в вершинах, а внутри этих призм находятся атомы индия. Одинаковые структурные фрагменты отделены друг от друга рядами из тетрагональных антипризм. В соединении Gd_6Ru_2In между тетрагональными призмами находится две антипризмы из атомов редкоземельного элемента, а в соединениях $RE_{26}(Ru_xIn_{(1-x)})_{17}$ между одинаковыми структурными фрагментами находится четыре антипризмы.

Литература

1. Ya. Yarmolyuk, Yu. Grin', O. Olesh. Crystal structure of $RE_{26}Ga_xCo_{(17-x)}$ (RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm) and $RE_{26}Ga_xNi_{(17-x)}$ (RE=Ce, Pr, Nd, Sm) compounds. // Sov. Phys. Cryst. 1980. V. 25. P. 143.
2. Мякуш О.Р., Федорчук А.А., Зелинский А.В. Кристаллическая структура $R_{26}(Ru_xGa_{(1-x)})_{17}$ (R = Ce, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и $HoRu_{0.6}Ga_{0.4}$. // Неорганич. материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 688–691.
3. F. Stegemann, O. Janka Two series of rare earth metal-rich ternary aluminium transition metallides – RE_6Co_2Al (RE=Sc, Y, Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) and $RE_6Ni_{2.25}Al_{0.75}$ (RE=Y, Gd-Tm, Lu). // Z. Naturforsch. 2018. V. 73. I. 11. P. 927–942.



**Структура и магнитные свойства бинарных пниктидов переходных металлов****Силкин И.Г., Пресняков И.А., Морозов И.В.**

Аспирант 2 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ilia.silkin@chemistry.msu.ru

Научный интерес к бинарным пниктидам переходных металлов, таким как CrAs, MnP, FeP, WP, обусловлен наличием сложных фазовых магнитных переходов и появлением необычной геликоидальной магнитной структуры, механизмы образования которой не до конца изучены, например, затруднена однозначная интерпретация большинства экспериментальных результатов исследования физических свойств подобных соединений. Повышенное внимание к ним также связано с обнаружением сверхпроводимости для CrAs, MnP и WP при низких температурах и повышенном давлении, а также наличии в этих условиях сложного магнитного поведения [1]. Наличие сложных фазовых магнитных переходов обусловлено хрупким равновесием между сверхтонкими взаимодействиями, которое может быть легко нарушено внешними силами: давлением, магнитным полем, химическим замещением.

Для более детального описания сложного поведения MnP было проведено детальное исследование сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в поликристаллическом фосфиде $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{P}$, проведенного в широком диапазоне температур, включающем температуры фазовых переходов T_N , T^* и T_C . Впервые был применён синтетический подход, основанный на том, что, монофосфиды MP обладают значительно более высокой термической устойчивостью, по сравнению с дифосфидами. Анализ мёссбауэровских спектров, измеренных при $T < T_N$, осуществлялся с использованием апробированной ранее на изоструктурном фосфиде FeP модели [2], учитывающей особенности пространственной модуляции геликоидальной структуры MnP, в частности, проявления магнитокристаллической анизотропии, а также анизотропии сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe . Для ферромагнитной фазы в температурной области $T_0 < T < T_C$ ($T_0 \approx 119$ K) установлено образование доменной структуры блоховского типа, а также области $T_N < T < T_0$ сосуществования двух магнитных структур. Анализ температурной зависимости $H_{\text{hf}}(T)$, проведенный в рамках модели Бина-Родбелла, показал различный характер фазовых переходов при T_N (первого рода) и T_C (второго рода). В дальнейшем планируется исследование магнитных свойств MnP при внешнем давлении с привлечением методов нейтронной дифракции и ядерного гамма-резонанса.

Для изучения зависимости магнитных свойств от состава с использованием методов ЯГР и ЯМР на ядрах ^{57}Fe были синтезированы поликристаллические образцы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}$ ($x = 0.05 - 0.4$) и $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x = 0 - 0.5$). Кроме того, была поставлена задача синтезировать монокристаллы $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}$ для изучения влияния степени замещения x и сравнения с MnP [3] методом резонансной рентгеновской дифракции.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ-DFG 19-43-04129.

Литература

1. Chen R.Y., Wang N.L. Progress in Cr- and Mn-based superconductors: a key issues review. // Rep Prog Phys. 2019. V. 82, N. 1, P. 012503.
2. Aslandukova A.A., Sobolev A.V., Silkin I.G. et al. ^{57}Fe probe Mössbauer study of magnetic phase transitions in MnP phosphide // JETP. 2020. V. 130, N. 6, P. 864–872.
3. Pan B.Y. et al. Intertwined Spin and Orbital Density Waves in MnP Uncovered by Resonant Soft X-Ray Scattering // Phys. Rev. 2019. V. 9, P. 021055.





Рентгеноструктурные исследования материалов, полученных механической активацией алюминиево-магниевого сплава

Соколов С.Д.

Аспирант 2 года обучения

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

E-mail: sokolovsd95@gmail.com

За последние десятилетия повышение энергетических характеристик обеспечивается за счет введения металлических порошков в составы высокоэнергетических материалов (ракетное топливо, пиротехнические составы, взрывчатые вещества и др.). Активное исследование металлических порошков, как энергетических добавок в составах ВЭМ началось в середине прошлого столетия, когда советские ученые предложили использовать порошки металлов в составах ракетных топлив [1].

К современным составам ВЭМ предъявляется ряд требований, а именно повышенные энергетические и физико-химические характеристики, технологичность процесса, экологичность продуктов сгорания и другие. Одновременное выполнение всех этих требований является проблематичной задачей, поэтому при разработке новых ВЭМ приходится искать компромиссные решения и отдавать предпочтение характеристикам основываясь на целях применения.

Одним из перспективных, простых и недорогих методов получения металлических порошков с повышенной реакционной способностью является механическая активация в планетарной мельнице. Используя этот метод, можно получать механически активированные порошки с улучшенными физическими и химическими свойствами, которые очень сложно или невозможно получить другими методами [2].

Таким образом, целью настоящей работы является проведение рентгеноструктурных исследований порошковых материалов системы Al–Mg полученных прямым сплавлением, разливкой в кристаллизатор и последующей механической активацией в планетарной мельнице.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRF–1800 с отфильтрованным CuK α -излучением от 20 до 80 угловых градусов с шагом 0.2 градуса. Качественный рентгенофазовый анализ проводили с использованием базы данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Обнаружено, что сплав Al–Mg, полученный методом литья, имеет практически равновесное содержание основных компонентов с минимальным содержанием кислорода. Был проведен количественный анализ содержания кислорода в Al–Mg сплаве и механически активированном порошке Al–Mg сплава.

Обнаружено, что содержание кислорода в Al–Mg сплаве до механической активации составляет примерно 0,003 масс.%. в то время как содержание кислорода после механической активации не превышает 0,1 масс.%.

Установлено, что фазовый состав механически активированного порошка, представлен интметаллической фазой Al₁₂Mg₁₇, что согласно диаграмме состояния системы Al–Mg соответствуют эвтектической области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0721-2020-0028.

Литература

1. Цандер Ф.А. Перелеты на другие планеты (Теория межпланетных путешествий) // В кн.: Пионеры ракетной техники: Кибальчич. Циолковский. Цандер. Кондратьев. Избранные труды. М.: Наука, 1964.
2. Suryanarayana S. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1–184.



Новые представители класса баррелянов со структурой $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ **Строганова Е.А.^{1,2}, Ворошилкина К.М.¹, Кузнецов А.Н.^{1,2}**

Аспирантка 3 года обучения

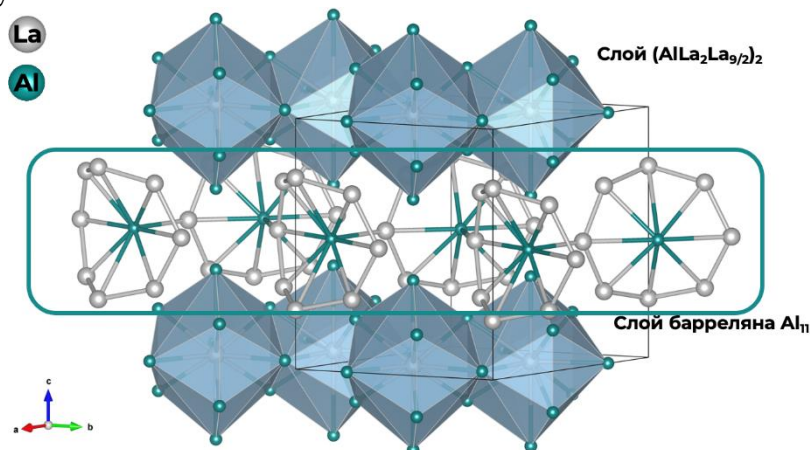
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва, РоссияE-mail: stroganova@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время интерметаллические соединения являются одним из самых изучаемых классов соединений в современной неорганической химии благодаря огромному разнообразию кристаллических структур, нетривиальных химических связей и интересных физических свойств. Особый интерес представляют тройные интерметаллические соединения богатые РЗЭ (РЗЭ ≥ 60 ат.%) РЗЭ – Т – Al, где Т – переходный металл, поскольку они мало исследованы.

Известно, что интерметаллические соединения очень часто кристаллизуются в редких и уникальных структурных типах. Одним из таких является $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$. Данное соединение кристаллизуется в пространственной группе $P-62m$, и особенностью его кристаллической структуры является то, что для всех четырёх позиций La и Al наблюдаются высокие координационные числа от 11 до 17, при этом часть атомов алюминия образуют клеткообразную бициклическую структуру Al_{11} , которую за сходство с органическими карбосиланами назвали [3.3.3]-баррелян [1]. Кристаллическую структуру $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ можно рассматривать как слоистую структуру, образованную слоями барреляна Al_{11} и полиэдрами состава $(\text{AlLa}_2\text{La}_{9/2})_2$, сочлененными тригональными гранями (Рис. 1). $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ долго являлся единственным представителем структурного типа $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$, но позднее были получены новые тройные соединения состава $\text{RE}_{16}\text{Al}_x\text{Al}_{13-x}$ (RE = La–Nd, Sm, $x \leq 3.37$) изоструктурные $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ [2].

В рамках данной работы были получены другие соединения класса баррелянов изоструктурных $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$ с закладываемой стехиометрией $\text{RE}_{16}\text{Al}_{10}\text{T}_3$, RE = La, Ce, T = Cu, Ag. По данным DFT расчетов также охарактеризовано их электронное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-53-12015 ННЮ) и ПФИ Президиума РАН.

Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$.**Литература**

1. Niewa R., Kirchner M., Zhang H., Schnelle W., Grin Y. Metallic barrelane: crystal structure, physical properties and bonding analysis of $\text{La}_{16}\text{Al}_{13}$. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 115–121.
2. Stegemann F., Janka O. $\text{RE}_{16}\text{Al}_x\text{Al}_{13-x}$ with RE = La–Nd, Sm ($x \leq 3.37$): synthesis, crystal structure and physical properties of an intermetallic solid solution with barrelane analogue units. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 13863-13871.

**Фазовые равновесия в сернокислотных растворах щелочных металлов****Тимаков И.С., Коморников В.А., Зайнуллин О.Б.***Сотрудник, инженер-исследователь**Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Москва, Россия**E-mail: i.s.timakov@gmail.com*

Одним из интересных и практически важных свойств кристаллов семейства $M_mH_n(АO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (где $M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$) представляется наблюдаемая протонная проводимость при относительно невысоких температурах, которая является структурно-обусловленным свойством и практически не зависит от влажности. Эти кристаллы представляют собой особый класс водородосодержащих соединений, в которых реализующиеся фазовые переходы (ФП) приводят к разупорядочению водородных связей. В результате ФП радикально изменяются физико-химические свойства кристаллов, в частности наблюдается протонная проводимость порядка $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Благодаря таким свойствам данные кристаллы являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств и активно изучаются на протяжении последних десятилетий.

С целью получения новых соединений семейства $M_mH_n(АO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ была проведена масштабная работа по изучению фазовых равновесий в четырёхкомпонентных водно-солевых системах: $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ [1], $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ [2] и $Rb_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$. В результате были разграничены области кристаллизации, установлены значения растворимости и определены условия воспроизводимого получения крупных монокристаллов большого числа твердых растворов, часть из которых была получена впервые: $(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$, $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$, $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot yH_2O$, $K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$, $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$, $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$, $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot yH_2O$, $K_xRb_{(1-x)}HSO_4$, $(Rb_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$, $(Rb_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$ и $Rb_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$.

Так, опираясь на полученную информацию о расположении фазовых полей, были наглядно визуализированы фазовые диаграммы исследуемых систем: $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ и $Rb_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$.

Кроме того, выполнены исследования свойств полученных моно- и поликристаллических образцов комплексом физико-химических методов, включая импедансную спектроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию и микроскопию в поляризованном свете при различных температурах.

Литература

1. Komornikov V.A., Timakov I.S., Makarova I.P., Selezneva E.V., Grebenev V.V., Zainullin O.B. The Study of Phase Equilibria and Superprotonic Crystals in the $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ system // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1686. P. 012048.
2. Коморников В.А., Гребенев, В.В., Тимаков И.С., Ксенофонтов Д.А., Андреев П.В., Макарова И.П., Селезнева Е.В. Получение сложных гидросульфатов ряда $K_3H(SO_4)_2 - Rb_3H(SO_4)_2$ (Часть I) // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 3. С. 447-452.





Улучшение фотокаталитических свойств наноструктурированного оксида меди (I) с помощью пространственно-развитой структуры медной подложки

Федичев А.Е., Зимбовский Д.С., Баранов А.Н.

Аспирант 2 года обучения

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

E-mail: Alexator_goalkeeper@inbox.ru

Фотокатализаторы на основе Cu_2O считают одним из перспективных материалов для фотоэлектрического применения благодаря дешевизне, нетоксичности, способности поглощать свет в видимом диапазоне и простоте синтеза. В то же время Cu_2O химически нестабилен и не выдерживает многократного использования.

Метод синтеза закиси меди определяет морфологию получаемой поверхности [1-4]. При этом увеличение площади исходной поверхности контакта видимого света с подложкой увеличивает фотоотклик. Поиск новых методов получения гетероструктур с высокой удельной площадью поверхности и высокой эффективностью поглощения падающего света является целью данного исследования.

Для увеличения фотокаталитической активности были выделены два основных направления усовершенствования медных структур: синтез на подложках с развитой поверхностью и наноструктурирование светопоглощающего слоя. В настоящей работе при различных условиях были получены слои Cu_2O на медной сетке: а) методом электрохимического осаждения в щелочных растворах, содержащих медно-лактатный комплекс; б) методом гидротермального синтеза в щелочном растворе; в) методом анодирования с последующим отжигом в инертной атмосфере.

Полученные образцы демонстрируют увеличенную фотокаталитическую активность в процессе разложения воды по сравнению с образцами, полученными на медной фольге и на проводящих подложках FTO.

Литература

1. Koiki A., Arotiba A. Cu_2O as an emerging semiconductor in photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water contaminated with organic substances: a review // RSC Advances. 2020. V. 10. I. 60. P. 36514-36525.
2. Pan L., Zou J., Zhang T. Cu_2O Film via Hydrothermal Redox Approach: Morphology and Photocatalytic Performance // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. I. 30. P. 16335-16343.
3. Subish J., Somnath R. $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ nanoflake/nanowire heterostructure photocathode with enhanced surface area for photoelectrochemical solar energy conversion // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 509. I. 144703.
4. Zimbovskii D., Churagulov B., Baranov A. Hydrothermal Synthesis of Cu_2O Films on the Surface of Metallic Copper in a NaOH Solution // Int. J. Inorg. Mater. 2019. V. 55. I. 6. P. 582-585.





**Исследование магнитного упорядочения в Fe_6Ge_5
методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии**

Халания Р.А., Верченко В.Ю., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В.

Аспирант 4 года обучения

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

E-mail: khalaniya@inorg.chem.msu.ru

Система Fe-Ge является одной из самых богатых бинарных интерметаллических систем как по количеству промежуточных соединений, так и по разнообразию проявляемых ими физических свойств [1]. Магнитные свойства фаз в этой системе во многом определяются размерностью подрешетки атомов железа, которая определяет конкуренцию между ферромагнитными и антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Так, бинарные германиды железа, содержащие трехмерные каркасы из атомов железа, являются ферромагнетиками, в то время как соединения с двумерными или одномерными подрешетками из атомов железа проявляют антиферромагнитное упорядочение [1].

Подрешетки железа в Fe_6Ge_5 и моноклинной модификации FeGe могут быть рассмотрены как промежуточные между этими двумя случаями и состоят из слабо связанных низкоразмерных фрагментов из атомов железа. В то время как исследование магнитных свойств Fe_6Ge_5 в литературе не представлено, моноклинный FeGe является антиферромагнетиком и демонстрирует сложное магнитное поведение с двумя магнитными фазовыми переходами при 120 К и 340 К и модулированной магнитной структурой при низкой температуре [2].

Наше исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости Fe_6Ge_5 показало, что Fe_6Ge_5 также является антиферромагнетиком с двумя фазовыми переходами при 110 К и 330 К. Для того чтобы определить причины такого близкого магнитного поведения, Fe_6Ge_5 исследовали методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии в температурном диапазоне 14–343 К. Результаты анализа полученных спектров показали, что магнитное упорядочение в Fe_6Ge_5 происходит двухступенчато, и отдельные фазовые переходы затрагивают в большой степени различные кристаллографически независимые позиции железа, что похоже на схему магнитного упорядочения в моноклинной модификации FeGe [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 17-13-01033.

Литература

1. Khalaniya R.A., Shevelkov A.V. When two is enough: On the origin of diverse crystal structures and physical properties in the Fe-Ge system // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 270. P. 118–128.
2. Max C., Le Caer G., Roques B. Etude des propriétés magnétiques de la variété monoclinique du monogermaniure de fer // *J. Solid State Chem.* 1975. V. 14. P. 172–180.



**Новые метакрилатоуранилаты аммониевых оснований****Шимин Н.А., Пустовалова А.А.**

Аспирант 2 года обучения

Самарский национальный исследовательский университет

им. академика С.П. Королева, химический факультет, Самара, Россия

E-mail: shiminikita.su@gmail.com

Непреходящий интерес к химии и кристаллохимии урана обусловлен исключительно важным значением соединений урана в современной атомной энергетике, поскольку практически на всех стадиях ядерного топливного цикла используются комплексные соединения урана. Следует отметить, что несмотря на перспективы использования новых материалов на основе комплексов непереходных карбоксилатов переходных металлов в катализе, разделении и хранении газов, структурные данные для непереходных карбоксилатоуранилатов в научной литературе ограничены, а для метакрилатных комплексов U(VI) отсутствовали до недавнего времени [1]. Нами были синтезированы три новых метакрилатных комплекса уранила состава $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2[\text{UO}_2(\text{macr})_3]$ (I), $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{UO}_2(\text{macr})_3]$ (II) и $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_3[\text{UO}_2(\text{macr})_3][\text{UO}_2\text{Br}_4]$ (III), где $\text{macr} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$.

Синтез метакрилатоуранилатов затруднен предрасположенностью метакриловой кислоты к быстрой и необратимой полимеризации, проявляющейся в помутнении раствора и последующем образовании гелеобразного продукта. Полимеризация инициируется на свету и присутствием в растворе катиона уранила, поэтому синтез проводился в сосудах, окрашенных в черный цвет. Желтые призматические кристаллы I и II были получены путем изотермического испарения водно-спиртовых (1:1) растворов, содержащих хлорид диметиламмония (в случае кристаллов II - хлорид диэтиламмония), метакриловую кислоту и оксид урана(VI) в мольном соотношении 1 : 5 : 10. Комплекс III получен в водном растворе взаимодействием бромиды тетраметиламмония, метакриловой кислоты и UO_3 при мольном соотношении реагентов 1 : 4 : 8. Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов I - III.

Типы координации лигандов и кристаллохимические формулы указаны в соответствии с [2]. Во всех трех структурах присутствует триметакрилатоуранилатный комплекс $[\text{UO}_2(\text{macr})_3]^-$. Координационным полиэдром атомов урана в комплексе является гексагональная бипирамида, в аксиальных позициях которой находятся атомы кислорода уранильной группировки, а в экваториальной плоскости - шесть атомов кислорода трех метакрилат-ионов. Метакрилат-ионы проявляют хелатный тип координации V^{01} . Комплексу $[\text{UO}_2(\text{macr})_3]^-$ отвечает кристаллохимическая формула (КХФ) AV^{01}_3 , где $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{V}^{01} = \text{macr}$. В кристаллах III обнаружено два анионных комплекса: кроме описанного триметакрилатоуранилатного присутствует $[\text{UO}_2\text{Br}_4]^{2-}$, которому отвечает тетрагональная бипирамида с КХФ AM^1_4 ($\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$, $\text{M}^1 = \text{Br}^-$). Островные комплексные анионы и органические катионы связаны в каркас посредством водородных связей и электростатических взаимодействий.

С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен сравнительный анализ невалентных взаимодействий в структурах комплексов уранила с метакрилат-ионами.

Проведено ИК спектроскопическое исследование полученных соединений.

Литература

1. Сerezкина Л.Б., Григорьев М.С., Шимин Н.А., Клепов В.В., Сerezкин В.Н. Первые метакрилатсодержащие комплексы уранила - синтез и строение // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 746.
2. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu. Crystallochemical formula as a tool for describing metal-ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 1. P. 45.





Оксид церия: поверхностная модификация и применение в качестве допанта катионообменных мембран

Юрова П.А.

Аспирант 4 года обучения

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

E-mail: polina31415@mail.ru

В современных технологиях наночастицы оксида церия используются для различных целей, в частности, в качестве допанта ионообменных мембран [1]. Ранее было показано, что присадка на поверхность оксидов различных функциональных групп приводит к увеличению эффективности модификации ионообменных мембран [2, 3]. При этом данные для поверхностно модифицированного оксида церия в литературе отсутствуют. Интересной особенностью оксида церия является возможность его получения как из трехвалентно, так и из четырехвалентного прекурсора, причём на поверхности частиц оксида могут происходить переходы $\text{Ce}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Ce}^{\text{IV}}$.

Целью работы был синтез образцов оксида церия, поверхностно функционализированных фосфорно- и сульфокислотными группами, а также изучение композиционных материалов на основе их и катионообменной мембраны МФ-4СК.

Образцы оксида церия были получены из соединений четырех- и трёхвалентного церия ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$ соответственно) гидролизом под действием водного раствора аммиака. Поверхностную модификацию образцов CeO_2 проводили обработкой их растворами гидросульфата или дигидрофосфата натрия различных концентраций. Полученные оксиды были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ИК-спектроскопии, ТГА, БЭТ и импедансной спектроскопии.

Модификация оксида церия, полученного из $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, фосфорно- и сульфокислотными группами не влияет на степень его кристалличности. Оксид церия, полученный из $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, характеризуется более высокой степенью кристалличности, при этом его обработка гидросульфатом натрия приводит к образованию смеси CeO_2 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, а дигидрофосфатом натрия — CeO_2 и CePO_4 . Показано, что образец оксида церия, модифицированный фосфорнокислотными группами, обладает наибольшей проводимостью.

Далее методом *in situ* были получены образцы мембран МФ-4СК, содержащие оксид церия, модификацию поверхности которого также проводили обработкой растворами серной или фосфорной кислот различных концентраций.

Модификация мембраны МФ-4СК приводит к снижению коэффициента проницаемости водорода и диффузионной проницаемости в кислой среде при незначительном изменении коэффициентов взаимной диффузии, но при этом также снижается и проводимость образцов при 100% влажности. При пониженной влажности (30%) снижение проводимости выражено в меньшей степени, для некоторых образцов проводимость изменяется в пределах погрешности.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90027.

Литература

1. Кузнецова Е. В., Сафронова Е. Ю., Иванов В. К., Юрков Г. Ю., Ярославцев А. Б. Синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных оксидом церия // Мембр. и Мембр. Тех. 2011. Т. 1. №4. С. 276-281.
2. Юрова П. А., Аладышева У. С., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, допированных сульфированным оксидом циркония // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 12. С. 1569-1576.
3. Giffin G.A., Piga M., Lavina S., Navarra M. A., D'Epifanio A., Scrosati B., Di Notoa V. Characterization of sulfated-zirconia/Nafion® composite membranes for proton exchange membrane fuel cells // J. Power Sources. 2012. V. 198. P. 66-75.





ПОДСЕКЦИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Жюри:

Белоглазкина Елена Кимовна, *д.х.н., проф. (председатель)*

Дубинина Татьяна Валентиновна, *к.х.н., с.н.с. (секретарь)*

Аверина Елена Борисовна, *д.х.н., доц.*

Аверин Алексей Дмитриевич, *д.х.н., в.н.с.*

Антипин Роман Львович, *к.х.н., доц.*

Котовщиков Юрий Николаевич, *к.х.н., с.н.с.*

Лавров Мстислав Игоревич, *к.х.н., с.н.с.*

Латышев Геннадий Владимирович, *к.х.н., в.н.с.*

Левицкий Олег Александрович, *к.х.н., ст. преп.*

Мазур Дмитрий Михайлович, *к.х.н., с.н.с.*

Сазонов Пётр Кириллович, *к.х.н., доц.*

Седенкова Ксения Николаевна, *к.х.н., с.н.с.*





Синтез и свойства 1,3-дизамещенных мочевины и тиомочевины, содержащих фрагменты природного происхождения

Саиф Аббас М.Х.¹, Питушкин Д.А.²

Аспирант, 2 год обучения

¹Волгоградский государственный технический университет,
г. Волгоград, Россия

²Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ,
г. Волжский, Волгоградская область, Россия

E-mail: saif.mohamed_86@yahoo.com

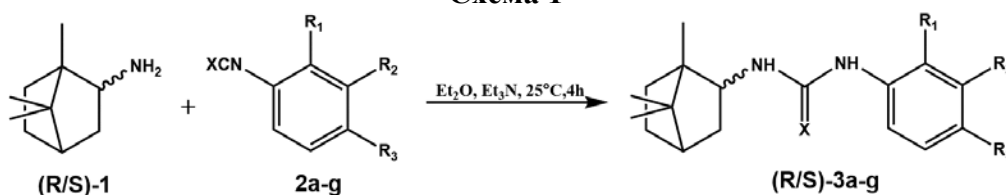
В современной медицинской химии одной из фундаментальных проблем является направленный синтез и создание лекарственных препаратов против социально значимых заболеваний. Ингибиторы ферментов и противоопухолевые препараты занимают среди них одно из важнейших мест.

Воспалительные процессы и болевые состояния различной природы (травматические, невропатические, воспалительные и др.) находятся под особым вниманием исследователей. Перспективной мишенью в терапии гипертонических, воспалительных и болевых состояний является растворимая эпоксидгидролаза человека (sEH) - фермент, участвующий в метаболизме эпоксижирных кислот до соответствующих вицинальных диолов посредством каталитического присоединения молекулы воды. 1,3-дизамещенные мочевины и тиомочевины с высоколипофильным фрагментом признаны перспективными ингибиторами этого фермента. Однако известные мочевины и тиомочевины, испытанные в качестве ингибиторов sEH, обладают рядом недостатков: быстрый метаболизм под действием цитохромов P450 и плохая растворимость в воде, обусловленные наличием в структуре ингибитора высоколипофильной группы, которые ограничивают их применимость в качестве потенциальных лекарственных средств.

Целью данного исследования является получение новых мочевины и тиомочевины, в состав которых входит природный фрагмент, который может повысить растворимость в воде и метаболическую стабильность при сохранении высокой ингибирующей активности в отношении растворимой эпоксидгидролазы человека.

В этой связи осуществлен синтез серии 1,3-дизамещенных мочевины **3a-d** и тиомочевины **3e-g** на основе рацемического, а также (S)- и (R)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-амин (**1**), а также ароматических изоцианатов **2a-d** и изотиоцианатов **2e-g**, замещенные фтором и хлором по ароматическому кольцу (схема 1).

Схема 1



$R_2 = F, R_1 = R_3 = H, X = O$ (**3a**), $R_3 = F, R_1 = R_2 = H, X = O$ (**3b**), $R_1 = Cl, R_2 = R_3 = H, X = O$ (**3c**), $R_2 = Cl, R_1 = R_3 = H, X = O$ (**3d**), $R_2 = F, R_1 = R_3 = H, X = S$ (**3e**), $R_3 = F, R_1 = R_2 = H, X = S$ (**3f**), $R_2 = Cl, R_1 = R_3 = H, X = S$ (**3g**).

Исследована ингибирующая активность полученных мочевины и тиомочевины в отношении sEH. Установлено, что замена адамантанового фрагмента на природный положительно влияет на растворимость ингибитора в воде (растворимость улучшается в ~2 раза), при сохранении ингибирующей активности на высоком уровне (Полученные значения IC_{50} находятся в пределах от 1,5 до 35,3 нмоль/л.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-60024 Перспектива).





Синтез гуанидиновых оснований для экстракции пертехнетат-аниона (TcO_4^-) из отработавшего ядерного топлива

Абрамов В.А., Лексина У.М., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Ненайденко В.Г.

Студент 5 курса специалитета,

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: abramovv1998@yandex.ru

Проблема обращения с высокоактивными отходами (ВАО) в атомной энергетике стоит остро. Для повторного использования ядерного топлива необходимо наиболее полно и с минимальными затратами извлечь из ВАО требуемые вещества с высокой селективностью. Разработка эффективных экстрагентов для извлечения пертехнетат-аниона (TcO_4^-) из ядерных отходов является одной из таких задач [1]. На основании данных компьютерного моделирования одним из возможных классов рецепторов для связывания пертехнетат-аниона могут являться производные гуанидина. Помимо эффективности связывания гуанидинов с пертехнетат-анионом необходимо также учитывать основность и растворимость синтезируемых соединений в растворителе, применяемом для экстракционных испытаний. В частности, мета-нитробензотрифторид («Ф-3») широко применяется для жидкость-жидкостной экстракции f-элементов из азотнокислых сред.

В настоящей работе был синтезирован ряд гуанидинов [2, 3], отличающихся природой и строением заместителей в гуанидиновом ядре, основностью и липофильностью (Рис.1).

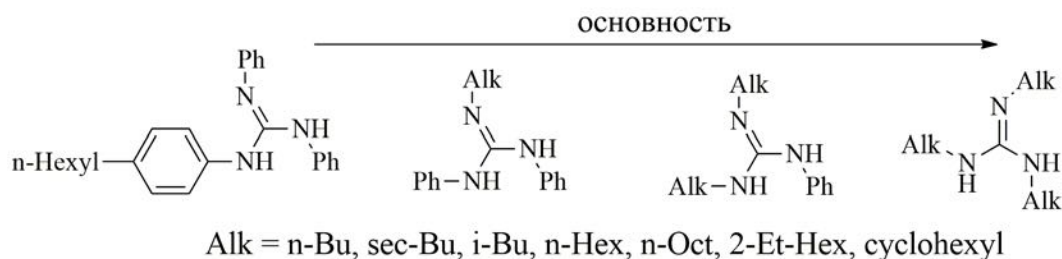


Рис. 1. Ряд синтезированных гуанидиновых производных

Тестирование экстракционных свойств полученных гуанидинов показало, что основность N,N',N'' -триалкилгуанидинов слишком высока для их применения в азотнокислых средах, в то время как растворимость N,N',N'' -триарилгуанидинов как правило недостаточна, и для её повешения требуется введение в ароматические заместители дополнительных алкильных заместителей. В то же время наилучшие экстракционные показатели среди полученного ряда гуанидинов были достигнуты для N,N' -дифенил- N'' -гексилгуанидина и N -фенил- N',N'' -дигексилгуанидина. По всей видимости, для этих представителей достигается баланс основности, растворимости и эффективности связывания с пертехнетат-анионом.

Литература

1. Герман К. Э., 200000 лет тому вперед. В чём уникальность технеция и почему он так важен для ядерной медицины и атомной энергетики? // Вестник Атомпрома: Материаловедение. 2019, номер 5, стр. 26-31.
2. Ramadas K., Janarthanan N., Pritha. A Short and Concise Synthesis of Guanidines // SYNLETT, 1997, pp.1053-1054.
3. Sirilak W., Mookda P., Wong P., One-Pot Synthesis of C_2 -Symmetric and Asymmetric N,N',N'' -Substituted Guanidines from Aryl Isothiocyanates and Amines // SYNLETT, 2016, pp. 1121-1127.



Синтетические методы получения ω -ацилированных арилгликозидов

Аветян Д.Л., Степанова Е.В.

Аспирант, 3 года обучения

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия

E-mail: avetyanll@gmail.com

Ацилированные арилгликозиды — распространённые вторичные метаболиты растений, известные проявлением многообразной биологической активности при низкой токсичности [1], что делает их перспективными лекарственными препаратами и маркерами для хемотаксономических исследований [2]. Индивидуальное получение этих соединений из природных источников при этом затруднено сложностью их отделения от других гликозидов, балластных веществ и общим низким содержанием в органах растений, зачастую редких, что не позволяет получать такие продукты в достаточном для исследования и производства количестве [3]. Химический синтез в свою очередь лишён таких недостатков, присутствует возможность применять распространённые и легкодоступные исходные вещества и масштабировать процессы.

В этой работе мы предложили химический синтез арилгликозидов ацилированных по агликону (неуглеводному остатку) **4a-c**, исходя из ацетобромоглюкозы (**1**), получаемой из глюкозы **2**, и ванилина (Рисунок 1).

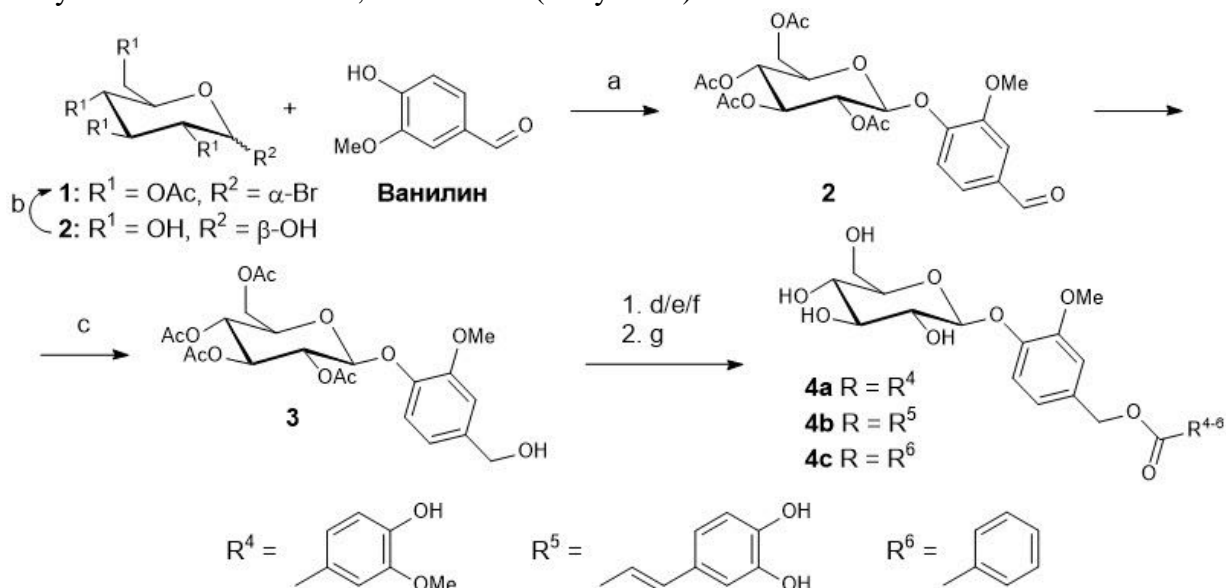


Рисунок 1. Общая схема синтеза ω -ацилированных арилгликозидов: **a** — KOH, acetone/H₂O; **b** — 1. Ac₂O, HClO₄, 2. PBr₃, 3. H₂O; **c** — NaBH₄, СТМАВ, H₂O/CHCl₃; **d** — R⁴⁻⁶(O)Cl, Py, DCM; **e** — R⁴⁻⁶(O)OH, DCC/DMAP, DCM; **f** — 1. CBr₄, PPh₃, DCM; 2. R⁴⁻⁶(O)OH, K₂CO₃, DMF; **g** [4] — HCl/EtOH/CHCl₃ (1:3:1 vol.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90041.

Литература

1. Степанова, Е. В. Сложные эфиры фенолокислот фенолгликозидов: общие методы синтеза и нахождение в коре *Populus Tremula* (осины обыкновенной). Дисс. ... канд. Хим. Н.: 02.00.03 – Томск, 2014. – 144 с.
2. R.L. Lindroth, M.S. Rajutee, Chemical analysis of phenolic glycosides: art, facts, and artifacts. // *Oecologia*. 1987, №74. P. 144–148.
3. Zuo A. X. et. al. Three new phenolic glycosides from *Curculigo orchioides* G. // *Fitoterapia*. 2010, № 81. P. 910–913.
4. Stepanova E. V., Belyanin M. L., Filimonov V. D. Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin, and arbutin // *Carbohydr. Res.* 2014, № 388. P. 105–111.

Метилирование лекарственных соединений, содержащих диалкиламиногруппу.**Акчурин А.С.,¹ Ромашов Н.П.,¹ Егоров П.А.,¹ Давыдова В.В.,¹ Марьясов М.А.¹**

Студент, 4 курс бакалавриата

¹ ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,

Химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

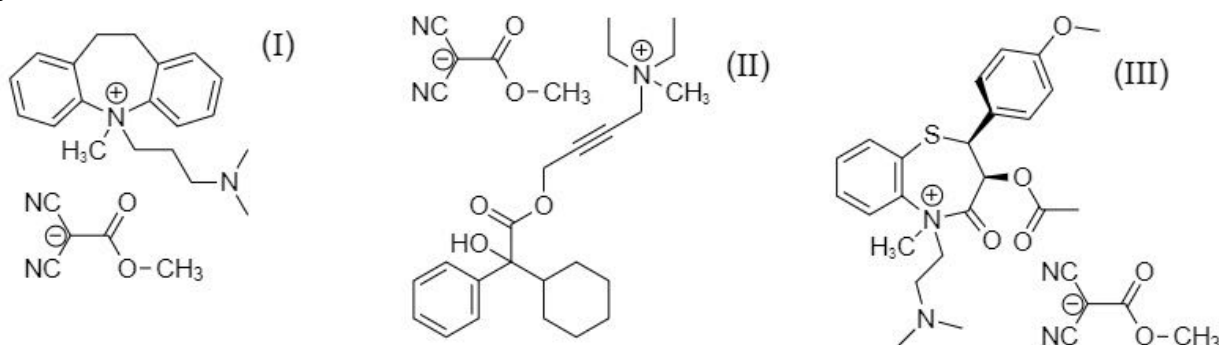
E-mail: akchurinalbert2000@mail.ru

Четвертичные аммониевые соединения характеризуются широким спектром биологической активности и рядом важных соединений, таких как холин, ацетилхолин и алкалоид тригонеллин, встречающихся в природе.

Реакции, сопровождающиеся образованием связи углерод-азот, считаются ключевыми в синтезе вышеуказанных соединений. В последние годы метанол, который упоминается как «зеленый метилирующий агент», приобретает все большее значение.

Мы продолжили исследования, начатые в работах [1-3], которые позволяют получать четвертичные аммониевые соли реакцией тетрацианоэтилена, растворенного в метаноле, с третичными аминами.

В качестве исходных соединений взяли лекарственные препараты, содержащие диалкиламиногруппу. Реакция проходит в течение нескольких секунд, в комнатных условиях.



Были получены метилированные производные Имипрамина (I), Оксibuтина (II), Дилтиазема (III).

Полученные продукты идентифицированы с использованием ИК, масс, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

У метилированных продуктов предполагается увеличение биологической активности, замечено улучшение растворимости по сравнению с исходниками. Возможная область применения – антимикробные, противовирусные и противоопухолевые препараты.

Литература

1. V. P. Sheverdov, V. V. Davydova, O. E. Nasakin, M. A. Mar'yasov, O. A. Lodochnikova. Synlett, 2019, 30, 173-177.
2. В.П. Шевердов, Насакин О.Е., Давыдова В.В. Проблема рака и карбонитрилы. Монография. Чебоксары: Изд-во Чуваш. Ун-та, 2017, 176 с.
3. Реакция тетрацианоэтилена с третичными аминами /Егоров П.А., Давыдова В.В., Марьясов М.А., Ромашов Н.П., Акчурин А.С., Насакин О. Е.// Актуальные вопросы химической технологии защиты окружающей среды: сб. материалов VIII Всерос. конф.-Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2020, С. 170.

Синтез олигосахаридов, родственных фрагменту липополисахарида *Klebsiella pneumoniae* O2ac Аладышева У. С.

Студентка, 5 курса специалитета

Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева» Высшего химического колледжа РАН, Москва, Россия

E-mail: u.s.aladysheva@gmail.com

Бактерия *Klebsiella pneumoniae* является одним из возбудителей пневмонии, гнойных абсцессов печени и нозокомиальных инфекций. Некоторые штаммы данной бактерии обладают полирезистентностью к антибиотикам, что требует разработки альтернативных подходов борьбы с данным патогеном. Синтез олигосахаридов родственных фрагментам полисахаридов клеточной стенки *Klebsiella pneumoniae* [2] (рисунок 1) позволит осуществить разработку диагностической тест-системы и прототипов углеводной вакцины 3-го поколения против данной инфекции.

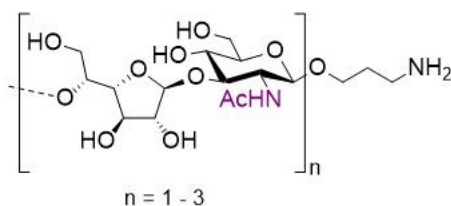


Рисунок 1. Целевые структуры.

В ходе исследований была разработана оригинальная синтетическая стратегия, основанная на использовании предшественников целевых структур с ортогональными защитными группами, требуемыми для создания гликозидных связей заданного типа.

Синтез галактофуранозидных фрагментов был осуществлен с помощью разработанной и оптимизированной нами для препаративного применения реакции кислотнокатализируемой перегруппировки галактопиранозного блока в галактофуранозный (схема 1). Так же была разработана методика селективного бензоилирования аллилгалактозида, нацеленная на получения субстратов для реакции перегруппировки. В результате нам удалось получить гликозилакцептор всего за две стадии с хорошим выходом (схема 1), в то время как литературные синтезы подобных блоков проводятся минимум в 5-7 стадий.

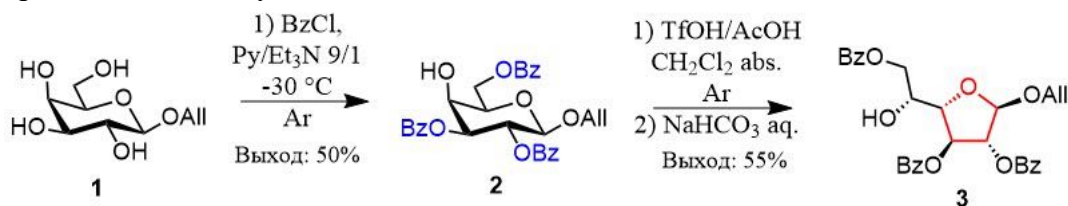


Схема 1. Синтез галактофуранозного гликозилакцептора.

Таким образом был разработан синтетический протокол получения целевых олигосахаридов, включающий новый быстрый и эффективный метод получения фуранозидного донора. С использованием конвергентной схемы синтеза были получены целевые ди-, три- и тетрасахариды. В настоящий момент ведётся работа, направленная на получение оставшихся целевых структур.

Литература

1. Vinogradov E., Structures of Lipopolysaccharides from *Klebsiella pneumoniae* elucidation of the structure of the linkage region between core and polysaccharide o chain and identification of the residues at the non-reducing termini of the o-chains //Journal of Biological Chemistry. 2002, №. 277(28), p. 25070-25081.
2. Enugala R., Stereoselective Glycosylation of Glucosamine: The Role of the N-Protecting Group //Chemistry–An Asian Journal. 2012, №. 7(11), p. 2482-2501.



Металло-супрамолекулярные координационные полимеры на основе декафункционализированных пиллар[5]аренов, содержащих аминопиридиновые фрагменты, и катионов Cu^{2+} , Pd^{2+}

Александрова Ю.И., Шурник Д.Н., Стойков И.И.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: a.julia.1996@mail.ru

Особое место среди самоорганизующихся систем занимают металло-супрамолекулярные координационные полимеры, построенные по принципу не ковалентного взаимодействия. Координация металл-лиганд является удобным средством для сборки супрамолекулярных систем, поскольку координационная связь является направленной, а термодинамическая и кинетическая стабильность может быть задана соответствующими типами лигандов и ионами металлов. Подобные материалы обладают рядом привлекательных свойств: электрохромные, флуоресцентные, хемосенсорные и т.д.

В данной работе впервые были синтезированы новые деказамещённые пиллар[5]арены, содержащие амидопиридиновые фрагменты, которые выступали в качестве макроциклических лигандов для образования металло-супрамолекулярных координационных полимеров в присутствии ионов Cu^{2+} , Pd^{2+} . Структура и состав всех полученных соединений были охарактеризованы методами: ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопии, МАЛДИ-ТОФ масс-спектрометрии и элементным анализом.

Методом динамического светорассеяния (ДСР) было показано образование самоассоциатов макроцикла **1** (10^{-4} М), содержащего пара-амидопиридиновые фрагменты, с гидродинамическим диаметром 120.5 нм (PDI = 0.12). Методом электронной спектроскопии поглощения была показана способность синтезированного пиллар[5]арена **1** образовывать в метаноле супрамолекулярные ассоциаты с катионами Cu^{2+} и Pd^{2+} . Для агрегатов макроцикла **1** с катионами Cu^{2+} и Pd^{2+} в метаноле с использованием программы BindFit была установлена стехиометрия (2:1) и константы ассоциации комплексов $K_{2:1}(\mathbf{1}/\text{Pd}^{2+}) = 9827072.34 \text{ M}^{-1}$, $K_{2:1}(\mathbf{1}/\text{Cu}^{2+}) = 1133170 \text{ M}^{-1}$. Методом ДСР показано образование монодисперсных ассоциатов $\mathbf{1}/\text{Cu}^{2+}$ (PDI = 0.23) и $\mathbf{1}/\text{Pd}^{2+}$ (PDI = 0.19) со средним гидродинамическим диаметром 80 нм и 66 нм соответственно. При концентрации 10^{-2} М смеси $\mathbf{1}/\text{Cu}^{2+}$ и $\mathbf{1}/\text{Pd}^{2+}$ (2:1) происходило образование металло-супрамолекулярных координационных полимеров в виде гелей.

Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что структура гелевой матрицы состоит из однородной, плотной 3D-сети нановолокон с диаметром нити около 20 нм в случае системы $\mathbf{1}/\text{Cu}^{2+}$ и 30 нм - $\mathbf{1}/\text{Pd}^{2+}$. С помощью технологии золь-гель процесса супрамолекулярные гели были переведены в аморфные порошки. Сохранение упорядоченной структуры твёрдых металло-супрамолекулярных координационных полимеров $\mathbf{1}/\text{Cu}^{2+}$ и $\mathbf{1}/\text{Pd}^{2+}$ было подтверждено методами СЭМ, РФЭС, методом элементного картирования, ЭПР, а термостабильность определена методом ТГ/ДСК. Полученные полимеры $\mathbf{1}/\text{Cu}^{2+}$ и $\mathbf{1}/\text{Pd}^{2+}$ селективно сорбировали нитрофенольные соединения (2,6-динитрофенол и 2,4,6-тринитрофенол) из воды. Эффективность извлечения составила 44-46%. Полученные результаты открывают широкие возможности при разработке новых экстракционных систем и сорбционных материалов нового поколения.

Таким образом, представлен первый пример использования деказамещённых производных пиллар[5]арена, содержащих амидопиридиновые фрагменты, в качестве лигандов для сборки металло-супрамолекулярных координационных полимеров с катионами Cu^{2+} , Pd^{2+} и формирования на их основе электрохимических сенсоров обнаружения нитроароматических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-00161.





Синтез *N*-замещенных аминофенил-1,2,4-оксадиазолов на основе катализируемой системой NaOH/ДМСО ANRORC-рециклизации бензоксазиновых гетероциклов

Алексеев М.А., Тарасенко М.В., Шетнев А.А.

Студент, 1 курс магистратуры

*Ярославский государственный педагогический университет им. К. Д. Ушинского,
Естественно-географический факультет, Ярославль, Россия*

E-mail: michael.alekseew@yandex.ru

Из литературных источников известно, что 1,2,4-оксадиазолы проявляют слабые люминесцентные свойства в видимой области спектра, как правило сопровождающиеся низкими квантовыми выходами. Решением этой проблемы может стать создание структур, содержащих свободные или замещённые аминогруппы и различные сопряженные системы. Кроме того, актуальным является исследование 1,2,4-оксадиазолов в качестве биологически активных соединений, в частности антимикробных средств [2].

Нами был предложен новый конвергентный метод синтеза *N*-замещенных аминофенил-1,2,4-оксадиазолов с помощью ANRORC-рециклизации 2-фенил-4*H*-бензо[*d*][1,3]оксазин-4-онов (2).

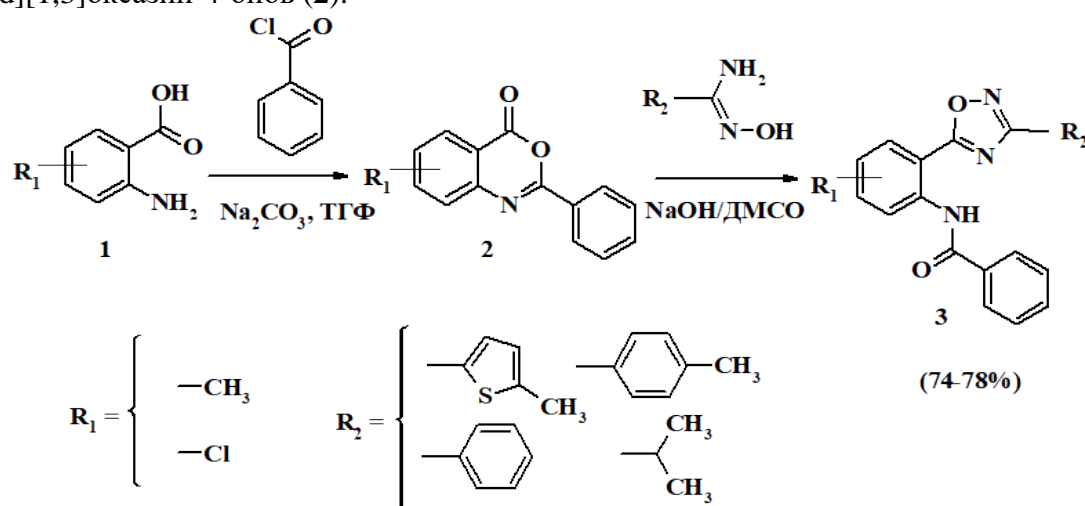


Схема 1

Исходные 2-фенил-4*H*-бензо[*d*][1,3]оксазин-4-оны (2) синтезировали из антралиловых кислот (1) взаимодействием с бензоилхлоридом в основной среде. Из полученных соединений (2) и amidоксимов с использованием каталитической системы NaOH/ДМСО по методу, аналогичному [1] в одну стадию были синтезированы *N*-замещенные аминофенил-1,2,4-оксадиазолы (3) с высокими и средними выходами. Структура соединений подтверждена методом ЯМР спектроскопии. Планируется исследовать фотофизические свойства полученных соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00203)

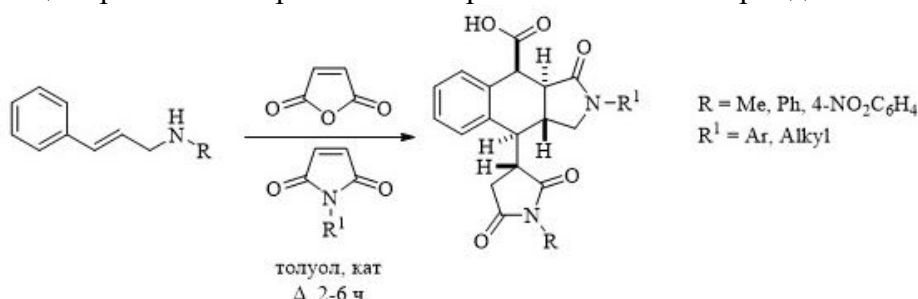
Литература

1. Baykov, S. Diastereoselective Opening of Bridged Anhydrides by Amidoximes Providing Access to 1,2,4-Oxadiazole/Norborna(e)ne Hybrids / S. Baykov, M. Tarasenko, L. Zelenkov, S. Kasatkina, P. Savko, A. Shetnev // *European Journal of Organic Chemistry* – 2019. – P. 5685–5693.
2. Shetnev, A. 1,2,4-Oxadiazole/2-Imidazoline Hybrids: Multi-target-directed Compounds for the Treatment of Infectious Diseases and Cancer / S. Baykov, S. Kalinin, A. Belova, V. Sharoyko, A. Rozhkov, M. Krasavin, L. Zelenkov, M. Tarasenko, E. Sadykov, M. Korsakov // *International Journal of Molecular Sciences*, 20(7), 1699.



Мультикомпонентная реакция ацилирования / [4+2] циклоприсоединения / еновая реакция**Надилова М.А., Алексеева К.А., Зайцев В.П., Зубков Ф.И.***Аспирант, 4 год обучения**Российский университет Дружбы народов, Факультет Физико-Математических и Естественных наук, Москва, Россия**E-mail: mariannanadirova17@yandex.ru*

Внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера (IMDAV) виниларенов и диенов [1], в особенности стирилов, играет важную роль в синтезе аннелированных карбо- и гетероциклов. Несмотря на то, что переходное состояние циклоприсоединения включает деароматизацию бензольного кольца и требует относительно жестких условий, этот метод широко применяется в органическом синтезе благодаря легкодоступности исходных стирилов и простоте экспериментальной процедуры. Более интересные особенности реакции IMDAV обычно проявляются, если реакция участвует в каскаде последовательных превращений. В данной работе нами была изучена тандемная IMDAV/Альдер-еновая [2] реакция на примере 3-фенилаллиаминов [3], протекающая через стадию ацилирования и образования неароматического интермедиата.



В ходе эксперимента нами была произведена оптимизация скорости и выходов реакции. Таким образом, был изучен ряд растворителей и катализаторов, которые потенциально могли повлиять на протекание мультикомпонентного превращения.

Таблица. Наилучшие результаты скрининга растворителей и катализаторов.

№	Растворитель	Катализатор	Время, ч	Выход, %
1	Толуол	-	6	50
2	Толуол	Yb(OTf) ₃ (5%)	4	79
3	Толуол	Yb(OTf) ₃ (10%)	4	81
4	Толуол	Yb(OTf) ₃ (10%)	2	76
5	Толуол	Yb(OTf) ₃ (20%)	4	61
6	Толуол	Al(OTf) ₃ (10%)	4	70
7	Толуол	FeCl ₃ (5%)	4	97
8	Толуол	FeCl ₃ (10%)	2	75

На основании проделанной работы был сделан вывод о том, что использование кислот Льюиса в качестве катализатора значительно ускоряет ход реакции, а также, что немаловажно, влияет на выходы продуктов.

Литература

1. Yang B., Lu Z. Visible-Light-Promoted Oxidative [4 + 2] Cycloadditions of Aryl Silyl Enol Ethers // *J Org Chem.* 2016, №81(16). p. 7288-7300.
2. Neier R., Banach E. The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis: A Review of the State of the Art During the Period 2009-2014 // *Curr Org Chem.* 2016, №20(22), p. 2326-2325.
3. Voronov, A.A., Alekseeva, Zubkov, F.I. First example of the cascade acylation/IMDAV/ene reaction sequence, leading to *N*-arylbenzo[*f*]isoindole-4-carboxylic acids possessing anti-viral activity // *Tetrahedron Letters*, 2018, №59(12), p. 1108–1111.

Не типичный случай контактной конформерии на примере комплекса меди и 2-циклопропил-тио-5-(пиридилметилен)-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-она

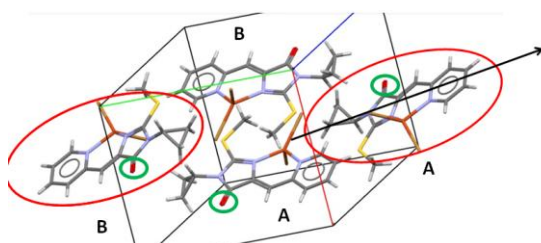
Аль-Хазраджи Ахмед Сухди Хади

аспирант

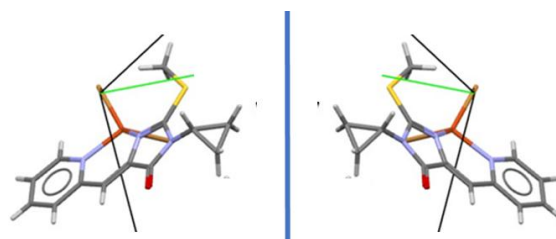
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: alkhazradzhi@mail.ru

В последние годы класс гетероциклических соединений 2-тиогидантоинов и их S-замещенных оказался чрезвычайно востребованным в качестве синтонов новых биологически активных веществ (БАВ) с очень широким спектром активности. Так в работе [1] был синтезирован ряд 2-R-тио-5-(пиридилметилен)-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-онов на их основе были получены комплексы с переходными металлами – Co, Ni и Cu. Использование в имидазольных качестве R циклопропильного заместителя приводит к неожиданным последствиям в структуре молекулярного кристалла.

Оказалось, что молекулярный кристалл образован двумя типами зеркальных антиподов А и В, которые, в свою очередь, являются контактными конформерами.



Комплекс CuBr_2 и 2-циклопропил-тио-5-(пиридилметилен)-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-она (упаковка в кристалле).



Молекулы А и В являются хиральными, не имея асимметрических атомов, и различаются только ориентацией циклопропильного заместителя.

Учитывая плоскостное строение цикла, относительно которого происходит образование конформеров, необходимо отметить, что они соответствуют окрестности одного минимума на ППЭ и топологически эквивалентны.

Обнаруженное явление можно отнести к контактной конформерии - сосуществование разных конформеров в одном кристалле. В нашем случае эти конформеры являются ещё и антиподами, имеющими попарно центр инверсии.

Детально изучить контактную конформерию в кристаллическом состоянии вещества позволяют данные рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что, говоря о контактной конформерии в кристалле, обычно исключают из рассмотрения случай сосуществования оптических конформеров. При этом принятая логика заставляет выделять «собственно оптические изомеры» – зеркально равные молекулы, взаимное превращение которых невозможно осуществить без разрыва химических связей. В нашем случае переход одного оптического антипода в другой как раз и возможен без разрыва химических связей. Оптические изомеры можно разделить, используя как физические, так и химические методы. В данном случае это сделать невозможно.

Недавно ученые из МТИ (Hiroyuki Isobe) предложили новую конструкцию **ректенны**, не использующую диоды, на основе нелинейной электрической реакции нецентросимметричных кристаллов. Ключевым элементом для этой технологии являются хиральные кристаллы, то есть такие, чья одна половина не равна зеркальному отражению второй. Полученный нами молекулярный кристалл комплекса обладает не только потенциальной биологической активностью, но и близок предъявляемым требованиям для создаваемых принципиально новых преобразователей энергии.

Литература

[1] E. K. Beloglazkina, S. Z. Vatsadze, A. G. Majouga and al. Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 54, No. 12, pp. 2771—2782

Синтез и исследование свойств трикарбоцианинов, модифицированных пептидами, как потенциальных хромофоров для визуализации клеточных процессов

Аминулла К. Г., Дорошенко И. А.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: kamilla.ami@mail.ru

В настоящее время актуальной проблемой в области медицины является изучение механизма прохождения через мембрану клетки проникающих пептидов (СРР) [1]. Одним из вариантов решения данной проблемы является создание конъюгатов, включающих, помимо СРР, фрагмент функционально ненагруженного пептида с флуорофором для визуализации процессов, происходящих в клетке.

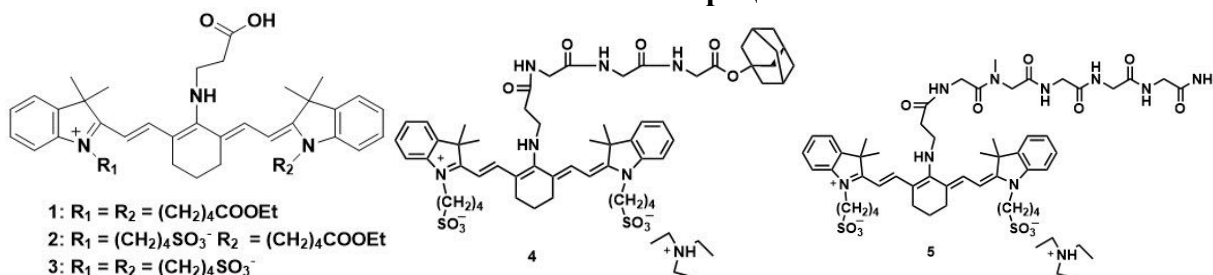
Удобными флуорофорами для этой цели являются трикарбоцианины [2]. В настоящей работе была синтезирована серия неописанных ранее конформационно закрепленных трикарбоцианинов, модифицированных β -аланином по мезо-положению и содержащих у кватернизованных атомов азота заместители разной природы для создания различных суммарных зарядов молекул хромофора. Было показано, что краситель 1, содержащий незаряженные карбоэтоксигруппы и имеющий суммарный положительный заряд успешно проходил через клеточную мембрану. Несимметричный краситель 2 с компенсированным зарядом и содержащим одну сульфонатную группу проходил лишь частично. Краситель 3, содержащий две сульфонатные группы и имеющий суммарный отрицательный заряд не проходил через мембрану клетки, что и послужило основанием для выбора данной модели для создания конъюгатов с пептидами.

На основе красителя 3, содержащего две гидрофильные сульфонатные группы, впервые были получены конъюгаты 4 и 5 с три- и пентапептидами соответственно, не содержащими функциональных групп и выполняющих роль линкеров для соединения флуорофоров с СРР. Было установлено, что полученные конъюгаты 4 и 5 также не преодолевают клеточную мембрану и, следовательно, могут быть успешно использованы для создания конъюгатов с СРР.

Литература

1. Kosuge, M., Takeuchi, T., Nakase, I., Jones, A. T., Futaki, S. Cellular Internalization and Distribution of Arginine-Rich Peptides as a Function of Extracellular Peptide Concentration, Serum, and Plasma Membrane Associated Proteoglycans // *Bioconjugate Chemistry*. 2008, V. 19(3), P. 656–664.
2. T. A. Podrugina, A. S. Pavlova, I. A. Doroshenko et al. Synthesis and photophysical properties of conformationally fixed tricarbocyanines with phosphonate groups // *Russian Chemical Bulletin*. 2018, V. 67(5), P. 806–814.

Иллюстрации

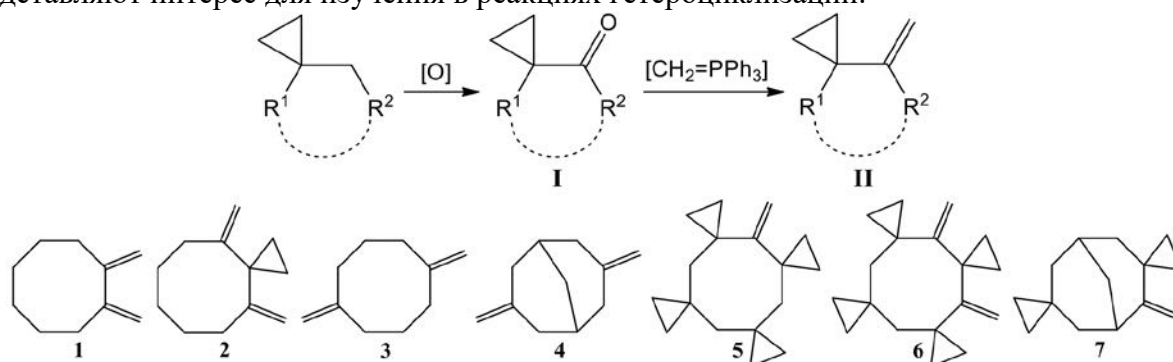


Метилиденциклооктаны: синтез и использование в реакциях гетероциклизации**Андриасов К.С.**

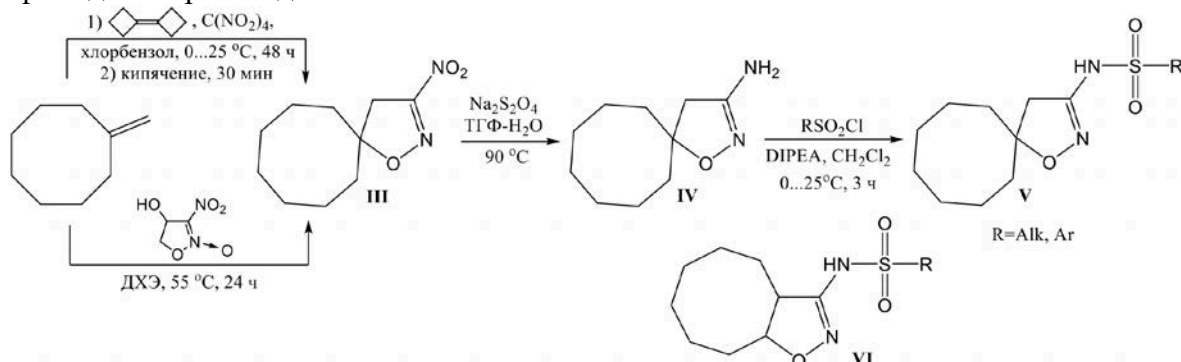
Аспирант 4 з/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: akristian@mail.ru

Циклооктановый фрагмент входит в состав природных соединений и их синтетических аналогов с различными типами биоактивности [1]. Ранее при изучении подходов к [8]-ротану мы предложили эффективные методы окисления метиленовой группы, активированной соседним спироциклопропановым фрагментом, и получили серию циклопропилкетонов **I** [2]. В настоящей работе различные кетоны, в том числе **I**, были использованы для синтеза соответствующих метилиденциклооктанов **1-7**, которые представляют интерес для изучения в реакциях гетероциклизации.



К настоящему времени метилиденциклооктан и другие алкены циклооктанового ряда изучены в реакции гетероциклизации с *N*-оксидами и разработан метод синтеза 3-нитроизоксазолинов **III**, а также 3-аминоизоксазолинов **IV** и соответствующих сульфамидных производных **V**.



Для изоксазолинов спироциклического строения (**III-V**), а также полученных для сравнения конденсированных с циклооктановым кольцом гетероциклов **VI** изучается антибактериальная и противораковая активность.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение с Институтом органической химии им. Зелинского РАН № 075-15-2020-803).

Литература

[1] a) Tang M.-C., Zou Y., Watanabe K., Walsh C.T., Tang Y. *Chem. Rev.* 2017, 117, 5226–5333; b) Bilodeau D.A., Margison K.D., Serhan M., Pezacki J.P. *Chem. Rev.* 2021, 121, 10.1021/acs.chemrev.0c00832.

[2] a) Sedenkova K.N., Averina E.B., Grishin Yu.K., Andriasov K.S., Stepanova S.A., Roznyatovsky V.A., Kutateladze A.G., Rybakov V.B., Albov D.V., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Chem. – A Eur. J.* 2016, 22, 3996–3999; b) Sedenkova K.N., Andriasov K.S., Stepanova S.A., Gloriov I.P., Grishin Yu.K., Kuznetsova T.S., Averina E.B. *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 7, 879–884.

Противоопухолевые соединения Ru(II/III) с антирадикальными лигандами фенольного типа

Антонец А.А., Шутков И.А., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Студент, 6 курс специалитета

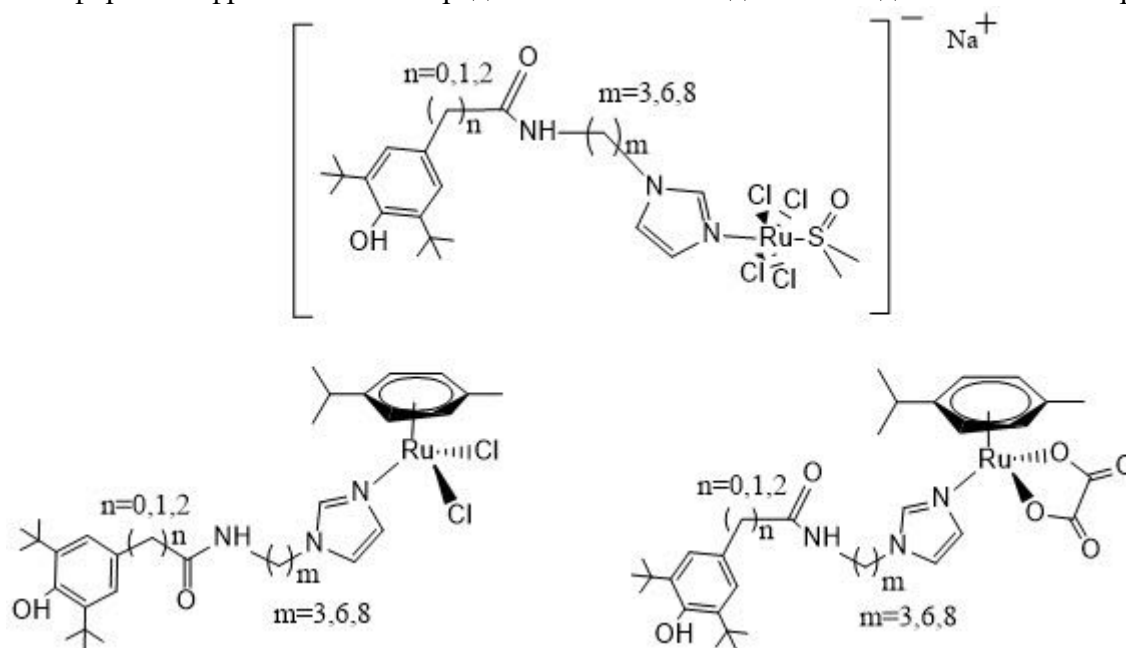
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: antonets.anastasia.a@gmail.com

Механизм действия противоопухолевых соединений рутения досконально не известен, одним из предполагаемых механизмов является индуцирование активных метаболитов кислорода в опухолевых клетках что приводит к дальнейшей гибели клеток в результате апоптоза или некроза. Однако подобный механизм затрагивает в том числе и здоровые клетки, что приводит к росту общей токсичности. Идея данной работы заключается во введении антирадикальных лигандов фенольного типа, которые способны защитить здоровые клетки от окислительного стресса и, таким образом, понизить токсичность подобных соединений.

Были получены координационные соединения Ru(III) типа NAMI и металлоорганические соединения Ru(II) типа RAPTA с антирадикальными лигандами фенольного типа. В рамках представленной работы был использован подход медицинской химии, который заключается в варьировании расстояния между двумя фармакофорными фрагментами посредством изменения длины имидазольного линкера.



Полученные соединения полностью охарактеризованы с использованием методов ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Также было проведено исследование антипролиферативной активности соединений *in vitro* с помощью МТТ-теста, полученные значения концентраций полуингибирования (IC_{50}) лежат в диапазоне микромолярных концентраций, а также была показана зависимость от длины линкера. Для полученных соединений была изучена антирадикальная активность с использованием ДФПГ-теста и CUPRAC-теста, было показано, что соединения являются перспективными антиоксидантами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-13-00084



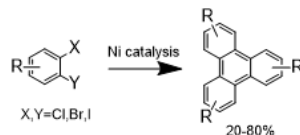
Синтез трифениленов с помощью никелькатализируемой циклизации о-дигалогенбензолов

Астахова Надежда Евгеньевна

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: nadezhda.astakhova@chemistry.msu.ru



Благодаря своим геометрическим, оптическим и химическим свойствам трифенилены и их производные находят широкое применение в различных областях науки. Так, способность большинства представителей этого класса переходить в жидкокристаллическое состояние позволяет рассматривать их в роли компонентов светоизлучающих органических устройств [1]. Кроме того, в трифениленовых структурах, как правило, существует большое количество потенциальных сайтов связывания, что в сочетании с ярко выраженными оптическими свойствами делает возможным применение трифениленов в аналитической химии с целью обнаружения взрывчатых веществ [2] и ионов металлов [3] за счет наблюдаемого тушения флуоресценции. Так же известны примеры использования трифениленов в роли лигандов в каталитической химии и в качестве строительных блоков для синтеза более сложных структур.

В связи с обширным спектром применения трифениленов разработка удобных и дешёвых методов их получения является актуальной задачей, особенно с учётом того, что большинство современных методов получения трифениленов имеют ограниченную область применения и достаточно сложны в исполнении. Поскольку соединения никеля часто применяют в качестве катализаторов реакций циклизации и в сочетании с азотсодержащими лигандами никелевые катализаторы обладают повышенной способностью к активации связей углерод-галоген, изучение никель-катализируемой реакции циклотримеризации о-дигалогенбензолов представляется перспективным с точки зрения разработки простого и экономичного способа синтеза трифениленов.

Таким образом, настоящая работа посвящена детальному исследованию никелькатализируемой циклотримеризации о-дигалогенбензолов. Первый этап работы заключался в подборе оптимальных условий реакции за счёт варьирования таких параметров, как природа субстрата, типы лигандов, количество катализатора, температура реакции, природа растворителя, количество и типы восстановителя и солевой добавки. Далее была исследована область применения изученной реакции для замещённых о-дигалогенбензолах с целью получения трифениленов различного строения.

В результате проведенного исследования были подобраны оптимальные условия никелькатализируемой трициклизации о-дигалогенбензолов, а также получены трифенилены с заместителями различного строения. Продукты реакций были выделены с выходами от 20 до 80%, а затем охарактеризованы комплексом современных методов физико-химических исследований.

Литература

1. Janietz, D., Chapter 7 - LIQUID CRYSTALS AT INTERFACES, in Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, H.S. Nalwa, Editor. 2001, Academic Press: Burlington. p. 423-446.
2. Sonet, D. and B. Bibal, Triphenylene: A versatile molecular receptor. Tetrahedron Letters, 2019. 60(12): p. 872-884.
3. Bhalla, V., et al., A triphenylene based zinc ensemble as an oxidation inhibitor. Chemical Communications, 2012. 48(39): p. 4722-4724.



Сочетание илидов серы с нитрозоалкенами: синтез сопряженных еноксимов**Ахмиров Р.Т.,^{a,b} Сухоруков А.Ю.^{a,b}**

Студент, 5 курс специалитета

^a Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия^b Российский химико-технологический университет имени Д. М. Менделеева, Москва, Россия^c Российский экономический университет им. Г.В. ПлехановаE-mail: akhmir5000@gmail.com

Развитие химии илидов в реакциях с акцепторами Михаэля имеет практическое значение в формировании C-C ненасыщенных связей. Данная область является актуальной, так как ее исследование позволяет найти новые подходы к синтезу ценных продуктов. Малоисследованным типом акцептора Михаэля являются нитрозоалкены **2**, которые удобно генерировать *in situ* из соответствующих нитрозоацеталей **1**.

Ранее в нашей группе было показано, что в результате присоединения кето-стабилизированных сульфоилидов **3** к нитрозоацеталам **1** образуются изоксазолины **4** (Рисунок 1) [1].

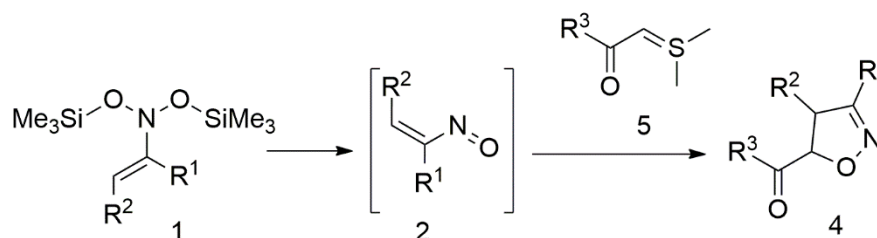


Рисунок 1. Образование изоксазолинов **4** при сочетании нитрозоацеталей **1** с илидами **2**

В данной работе проведено исследование реакции илидов серы **5**, стабилизированных карбоксильным фрагментом, с нитрозоацеталами **1**. Показано, что в отличие от реакции, показанной на Рисунке 1, здесь образуются α,β -ненасыщенные оксими (б).

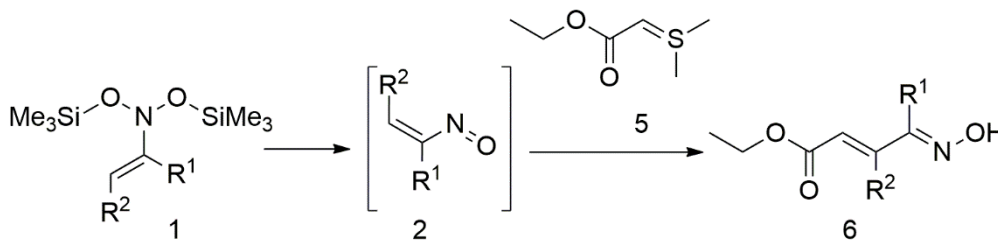


Рисунок 2. Образование α,β -ненасыщенных оксимов **6** по реакции нитрозоацеталей **1** с илидами **5**

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МД-1312.2020.3).

Литература

1. Ushakov, P.Yu. Synthesis of Isoxazolines from Nitroalkanes via a [4+1]-Annulation Strategy// Adv. Synth. Catal. 2019, 361, p. 5322– 5327



Синтез и исследование электрохимических свойств производных 2-тиоксоимидазолидин-1-ила

Бай Сьюймэй, Саакян А.С., Машкин М.Ю.

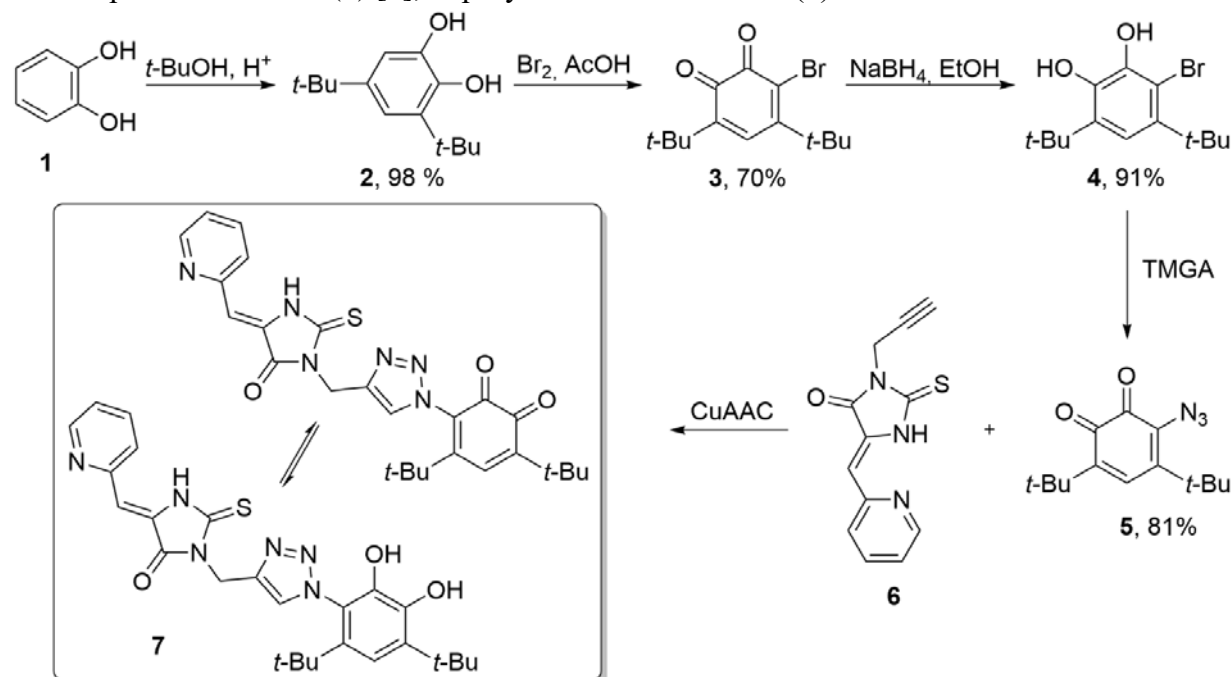
Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: a1294806968@gmail.com

В клетках живых организмов происходит постоянное генерирование активных форм кислорода (АФК) и их удаление посредством различных регуляторных механизмов. Нарушение этого баланса приводит к окислительному стрессу, который сопровождается повреждением важнейших макромолекул и, как следствие, инициированием различных патологических процессов[1]. АФК ответственны за возникновение атеросклероза, ревматоидного артрита, нейродегенеративных и сердечно-сосудистых заболеваний, различных видов рака, а также АФК лежат в основе процессов старения.

В нашей работе мы синтезируем соединение (7), которое может выступать в роли генератора АФК. Реакция пирокатехина (1) и трет-бутанола [2] в кислой среде сопровождается получением 3,5-ди-трет-бутилбензол-1,2-диола (2). Последовательная обработка (2) Br_2 в уксусной кислоте [3] дает продукт (3), восстановление которого в присутствии NaBH_4 в спирте образует прекурсор (4). Взаимодействием (4) и TMGA [4] получаем соединение (5), которое вступает в реакцию азид-алкинового циклоприсоединения с (6) [5], образуя целевое вещество (7).



Планируется провести электрохимические исследования и определить общую цитотоксичность *in vitro* полученного вещества методом МТТ.

Литература

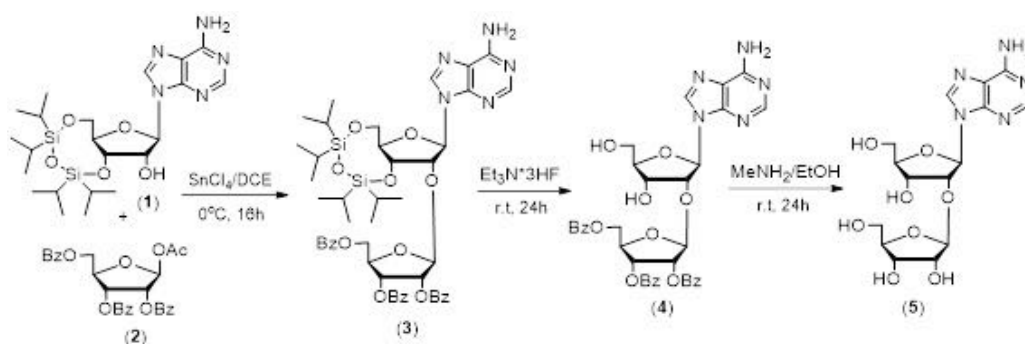
1. Boonstra J., Post J. A., Gene, 2004, vol. 337, pp. 1–13.
2. Kamitori Y., Hojo M., Masuda R., Izumi T., Tsukamoto S. J. Org. Chem., 1984, vol. 49, p. 4161.
3. Heis J., Zeller K.-P., Riecker A. Org. Mass Spectrom., 1969, Vol. 2, p. 1325.
4. Germeraad P., Moore H. W. J. Org. Chem. 1974, vol. 39, p. 774.
5. Brase S., Banert K. Organic Azides: Syntheses and Applications. Wiley, 2009. 536 p.



Оптимизация синтеза пуриновых рибофуранозилнуклеозидов**Бакулева Н.А.^{1,2}, Дреничев М.С.²****Студент 3 курса специалитета**¹Российский Химико-Технологический Университет имени Д.И.Менделеева,
Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия²Институт Молекулярной Биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, РоссияE-mail: NADYA1512000@icloud.com

Дисахаридные нуклеозиды относятся к важной группе природных соединений, образующих поли(АДФ-рибозу) и обнаруженных в тРНК, антибиотиках и других физиологически активных соединениях [1]. В ряду дисахаридных нуклеозидов были обнаружены эффективные ингибиторы ферментов ПАРП-1 и Tdp-1 – ферментов-мишеней для создания новых лекарственных средств, направленных на проведение комбинированной терапии опухолей [2-3]. Дисахаридные нуклеозиды содержат дополнительный углеводный остаток, связанный с одной из нуклеозидных гидроксильных групп через *O*-гликозидную связь. Синтез дисахаридных нуклеозидов включает большое число (3-6) стадий и требует применения дифференциально защищенных функциональных групп. В данной работе был оптимизирован синтез известного природного соединения 2'-*O*-β-D-рибофуранозиладенозина (Схема 1).

Первая стадия синтеза заключалась в стандартной реакции гликозилирования 3',5'-*O*-(1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)аденозина (1) с защищенным производным рибофуранозы (2) с выходом (3) 95%. Замена тетрабутиламмоний фторида (ТВАФ) на стадии удаления бис-силильной защитной группы на коммерчески доступный тригидрофторид триэтиламина ($\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$) позволяет получать чистый продукт (4) с более высоким выходом. Замена раствора аммиака в метаноле (NH_3/MeOH), широко используемого для удаления бензоильных защитных групп, на коммерчески доступный $\text{MeNH}_2/\text{EtOH}$ с последующим упариванием реакционной смеси, суспензированием сухого остатка в воде и экстракцией образовавшегося *N*-метилбензамида (BzNHMe) хлороформом, позволяет получить целевой продукт (5) высокой степени чистоты с суммарным выходом 60%.

Схема 1. Синтез 2'-*O*-β-D-рибофуранозиладенозина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-34-70116)

Литература

1. E.V.Efimtseva, I.V. Kulikova and S.N. Mikhailov, Disaccharide Nucleosides and their Incorporation into Oligonucleotides//COC, 2007, 11, 337-354.
2. A.O. Komarova, M.S. Drenichev, N.S. Dyrkheeva, I.V. Kulikova, V.E. Oslovsky, O.D. Zakharova, A.L. Zakharenko, S.N. Mikhailov & O.I. Lavrik. Novel group of tyrosyl-DNA-phosphodiesterase 1 inhibitors based on disaccharide nucleosides as drug prototypes for anti-cancer therapy // J.Enzyme Inhibition and Med. Chem., 2018, 33 (1), 1415–1429.
3. A.S. Efremova et al. Disaccharide pyrimidine nucleosides and their derivatives: a novel group of cell-penetrating inhibitors of poly(ADP-ribose) polymerase-1 //NNNA, 2013, 32 (9), 510-528.



Синтез 2-(5H)-фуранонов из алкил 4-арилбута-2,3-диеноатов

Баранов И.М.

Студент, 4 курс бакалавриата

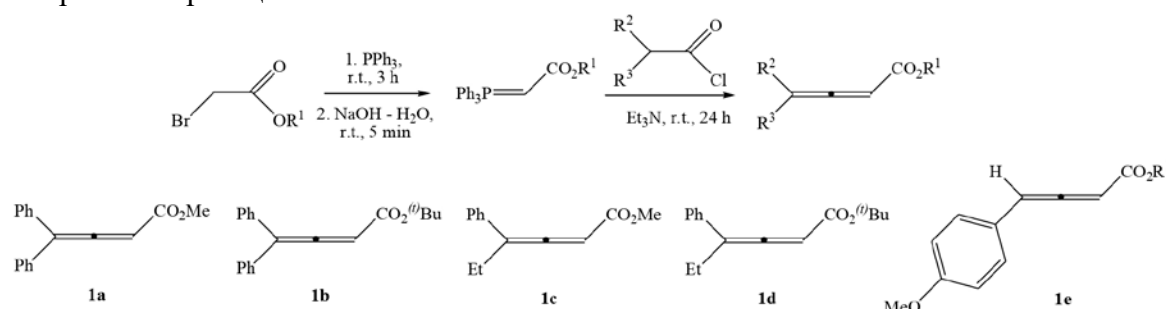
Санкт-Петербургского Государственного Университета,

Санкт-Петербург, Россия

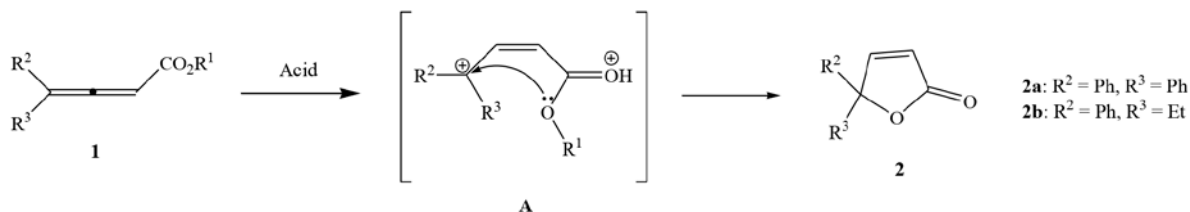
E-mail: illuminatenorden@yandex.ru

В последние годы достигнуты значительные успехи в сфере синтеза структурно уникальных 2,3-алленоатов. В результате реакций алкил 4-арилбута-2,3-диеноатов в суперэлектрофильных условиях могут образовываться биологически активные 2-(5H)-фураноны, нашедшие широкое применение в качестве ингибиторов для клеточных процессов, регулируемых явлением, называемым *Quorum Sensing* [1]. Данные соединения входят в состав бактерицидов, антибиотиков и противораковых агентов.

Целью данной научной работы является разработка методов синтеза 2-(5H)-фуранонов на основе циклизации алкил 4-арилбута-2,3-диеноатов в условиях суперэлектрофильной активации. Ряд алкил 4-арилбута-2,3-диеноатов **1a-e** был синтезирован по реакции Виттига.



Найдено, что под действием различных кислот алленоаты **1** циклизуются в фураноны **2**. Предполагается, что данная циклизация в суперкислоте CF₃SO₃H (TfOH) может протекать через образование промежуточных дикатионных частиц **A**.

**Таблица.** Циклизация алленоатов **1** в фураноны **2**.

Аллен	Кислота	Растворитель	T, °C	t, мин	Фуранон (выход, %)
1a	TfOH	CH ₂ Cl ₂	25	5	2a (48%)
1b	TfOH	CH ₂ Cl ₂	25	30	2a (40%)
1c	TfOH	CH ₂ Cl ₂	25	15	2b (83%)
1d	TfOH	CH ₂ Cl ₂	25	15	2b (88%)
1d	H ₂ SO ₄	CH ₂ Cl ₂	25	30	2b (40%)
1d	CF ₃ CO ₂ H	CH ₂ Cl ₂	25	60	2b (37%)
1d	AlCl ₃	CH ₂ Cl ₂	25	30	Сложная смесь веществ
1d	AlBr ₃	CH ₂ Cl ₂	25	60	2b (34%)
1d	HFIP	CH ₂ Cl ₂	25	60	2b (41%)
1d	Цеолит CBV-720	C ₆ H ₆	100	60	2b (25%)

Литература

[1] C. Proctor, P. McCarron, N. Ternan. *Furanone quorum-sensing inhibitors with potential as novel therapeutics against Pseudomonas aeruginosa*. *J. Medical Microbiology*, 2020, V. 69, № 2, P. 195-206.



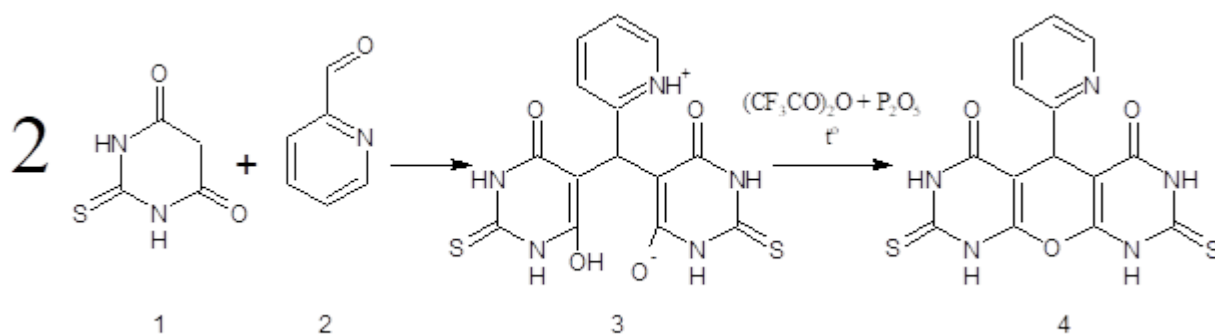
**Новые методы синтеза 5-арилпроизводных трициклических бис-пиримидопиранов****Баранова.Ю.Б.^{1,2}, Кузнецова.П.А.^{1,2}**

Студент, 1 курс магистратуры

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия² Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-клинический центр токсикологии им. академика С.Н. Голикова Федерального медико-биологического агентства»E-mail: yymako@inbox.ru

Конденсированные пиримидиновые системы представляют значительный интерес для биоскрининговых исследований, а также используются в синтезе других БАВ. В литературе имеются сведения о различных способах получения производных бис-пиримидопиранов из барбитуровых кислот и ароматических альдегидов в рамках двухстадийной или one-pot процедуры [1], [2]. Однако первые из них дают низкие выходы и сопровождаются побочными процессами, а вторые, как было установлено нами при проверке, вообще не дают целевого продукта. В связи с этим, разработка новых эффективных методов синтеза бис-пиримидопирановых систем остается актуальной.

Задача настоящей работы состояла в получении производного бис-пиримидинопирана, содержащего в 5 положении пиридиновый заместитель (4), что, предположительно, должно было обеспечить продукту хорошую растворимость и перспективную биологическую (противовирусную) активность, известную для соединений этого класса [3]. Для этого была разработана двухстадийная схема синтеза. На первой стадии, конденсацией двойного количества 2-тиобарбитуровой кислоты (1) с пиридин-2-карбальдегидом (2) было получено соединение (3), которое обладало цвитер-ионной структурой по данным ¹H ЯМР. На второй стадии продукт (3) был циклизован под действием трифторуксусного ангидрида и оксида фосфора (V), что позволило получить неизвестный ранее трициклический продукт (4) с высоким выходом 89%, который был передан для изучения биологической активности. Чистота и структура полученных в работе соединений (3) и (4) были подтверждены методами ¹H ЯМР и ТСХ.



1. Haggam R. A. et al. Synthesis of Pyrano [2, 3-d] pyrimidine-2, 4-diones and Pyridino [2, 3-d] pyrimidine-2, 4, 6, 8-tetraones: Evaluation Antitumor Activity //Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2020. – Т. 57. – №. 2. – С. 842-850.

2. Ahmed F., Sharif A. A facile single pot synthesis of highly functionalized tricyclic heterocycle compounds via sequential knoevenagel-michael addition and their?-glucosidase inhibition, antioxidants and antibacterial studies //Journal of the Chemical Society of Pakistan. – 2018. – Т. 40. – №. 4. – С. 761-772.

3. A. Hombrouck, A. Hantson, B. van Remoortel et al., «Selection of human immunodeficiency virus type 1 resistance against the pyranodipyrimidine V-165 points to a multimodal mechanism of action» Journal of Antimicrobial Chemotherapy, 2007, V. 59, I. 6, P. 1084–1095



Три- и тетрафенилциклопентадиенильные комплексы лантанидов: синтез, строение, фотофизические свойства и применение в катализе

Бардонов Д.А.,^{1,2} Ройтерштейн Д.М.,^{1,2}

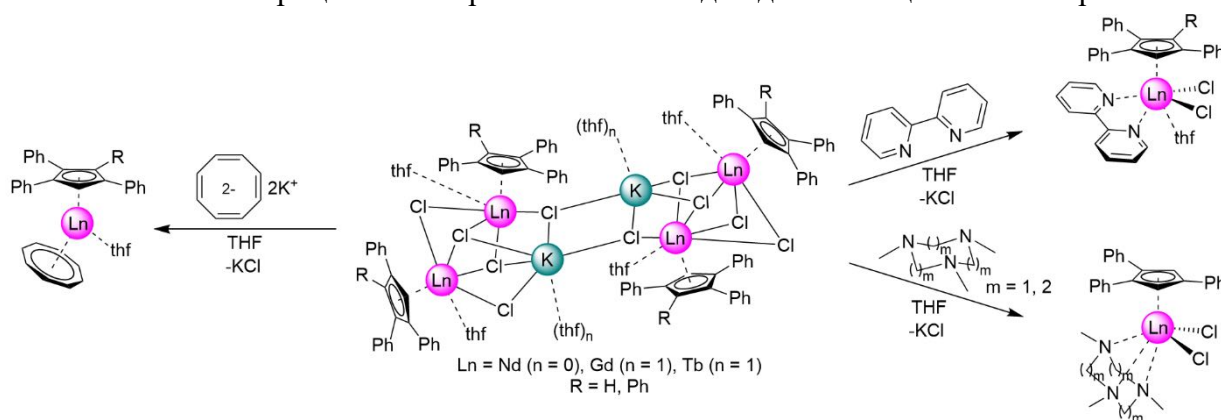
Студент, 2 курс бакалавриата

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

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: daniil.bardonov@yandex.ru

Соединения лантанидов находят применение в различных областях современной химической промышленности – от катализаторов полимеризации непредельных соединений до контрастных веществ для МРТ и люминесцентных материалов. Большинство лантанидов способны к люминесценции за счет запрещенных по симметрии, а потому малоинтенсивных, f-f переходов. Одним из способов повышения интенсивности люминесценции лантанидов является введение в координационную сферу металла органических лигандов, способных поглощать УФ-излучение, что обеспечивает не прямое возбуждение иона Ln^{3+} . Традиционно в качестве таких «антенн» используются N- и O-донорные лиганды, образующие σ -связи с ионом Ln^{3+} . Недавно было показано, что анионы фенилзамещенных циклопентадиенов могут служить в качестве π -связанных «антенн» [1]. Полифенилциклопентадиенильные комплексы лантанидов образуют полиядерные структуры, что осложняет поиск корреляции между структурой и фотофизическими и каталитическими свойствами. Целью данной работы был синтез моноядерных полифенилциклопентадиенильных комплексов, не обремененных дополнительными внутримолекулярными взаимодействиями. Эта задача была успешно решена с помощью хелатирующих N-донорных лигандов (бипиридин, 1,3,5-триметил-1,3,5-триазадициклогексан и 1,4,7-триметил-1,4,7-триазадициклононан), а также объемного отрицательно заряженного лиганда - дианиона циклооктатетраена.



Строение всех полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа, комплексы тербия и неодима демонстрируют люминесценцию в видимой и в ближней ИК-областях, соответственно.

В докладе будут рассмотрены синтеза, молекулярное строение и фотофизические свойства моноядерных полифенилциклопентадиенильных комплексов лантанидов, а также каталитическая активность комплексов неодима в олигомеризации этилена.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01357).

Литература

1. Roitershtein D. M.; Puntus, L. N.; Vinogradov, A. A.; Lyssenko, K. A.; Minyaev, M. E.; Dobrokhodov, M. D.; Taidakov, I. V.; Varaksina, E. A.; Churakov, A. V.; Nifant'Ev, I. E. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (16), 10199



Синтез биологически активных веществ с использованием полигидроксипроизводных бензола

Барсукова А.Д., Хасанова А.Р.

Студент, 4 курс бакалавриата

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Факультет энергонасыщенных материалов и изделий, Казань, Россия*

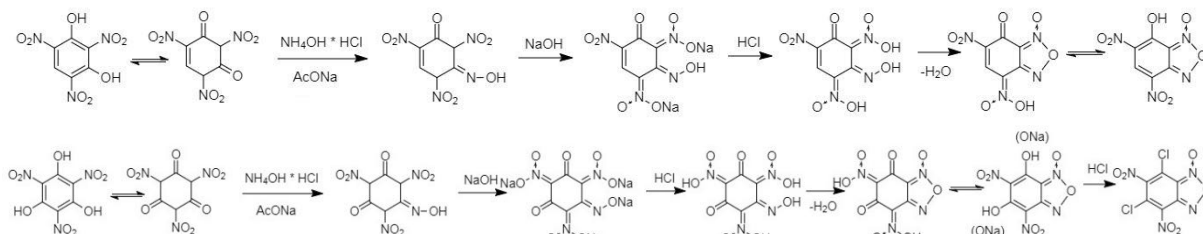
E-mail: nastyabarss@mail.ru

В настоящее время существует острая необходимость фармацевтического рынка в новых лекарственных препаратах, обладающих широким спектром действия и не вызывающих большого количества побочных эффектов. Поэтому одной из главных задач химии является получение новых биологически активных веществ. Среди различных классов соединений особый интерес проявляют класс гетероциклических соединений – бензофуроксаны, которые обладают противопаразитарным, антибактериальным действиями, а также являются донорами оксида азота [1].

Целью работы является разработка способов получения нитропроизводных бензофуроксана. В качестве исходных соединений были выбраны стифниновая кислота и тринитрофлороглуцин, структуры которых содержат несколько гидроксильных групп.

Согласно литературным данным, полигидроксипроизводные бензола способны к фенол-диеновой таутомерии. Накопление гидроксильных групп в ароматическом ядре приводит к уменьшению разницы в энергиях стабилизации кетонных и енольных форм и благоприятно влияет на возможности появления таутомерии. Следовательно, оно отражается на свойствах и реакционной способности полиатомных фенолов [2]. Нитрогруппам тоже свойственна таутомерия. NO₂-группы соединений находятся в равновесии с аци-нитроформой, обладающей сильными кислотными свойствами.

Таким образом, благодаря нитрогруппам, расположенным относительно гидроксильных групп в орто- и пара-положениях, стифниновая кислота и тринитрофлороглуцин способны вступать в реакции замещения по кето-группе с гидроксиламином, образуя ароматические оксими. Процесс циклизации возможен при взаимодействии оксимных групп с аци-нитроформой.



Схемы синтеза производных бензофуроксана из стифниновой кислоты и тринитрофлороглуцина

Полученные соединения обладают биологической активностью, а также являются субстратами в синтезе других веществ.

Представленный синтез нитробензофуроксанов проходит без выделения полупродуктов, что сокращает время получения конечных соединений.

Литература

1. Bussygina, O.G. Benzodifuroxan as NO-dependent activator of soluble guanylate cyclase and a novel highly effective inhibitor of platelet aggregation / O.G. Bussygina, N.V. Pyatakova, Y.V. Khropov, I.V. Ovchinnikov, N.N. Makhova, I.S. Severina // Biochemistry (Moscow).- 2000.- V.65. - P.457-462.
2. Ершов В.В., Никифоров Г. А. Таутомерные превращения фенолов. // Усп. хим. 1966. Т. 35. Вып. 11. С. 1953-1973.



Синтез производных стерически затрудненных карбоновых кислот из NH гетероциклов

Батрева Т.Г.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),

факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alisiagree@gmail.com

Многокомпонентные реакции позволяют получать сложные органические соединения за минимальное количество стадий, при наименьших затратах, с высоким выходом [1]. Они более предпочтительны с точки зрения экологии, так как позволяют формировать множество химических связей в однократном варианте, что снижает количество отходов. Благодаря многокомпонентным реакциям стало возможно создание больших «библиотек» веществ.

Одной из таких реакций является реакция Барджеллини, открытая в 1906 году. Представляет собой конденсацию кетона, хлороформа и нуклеофила в присутствии оснований с образованием производных стерически затрудненных карбоновых кислот. В качестве нуклеофилов могут быть использованы фенолы, гетероциклических тиолы и амины. Условия для проведения реакции Барджеллини для каждого случая различны и подбираются в зависимости от используемых субстратов, поэтому общего подхода для реализации реакции на практике не существует. В качестве кетонов используются простейшие симметричные кетоны, например, ацетон, циклопентанон и циклогексанон [2], [3]. Однако в качестве нуклеофилов в реакции Барджеллини NH гетероциклы ранее изучены не были.

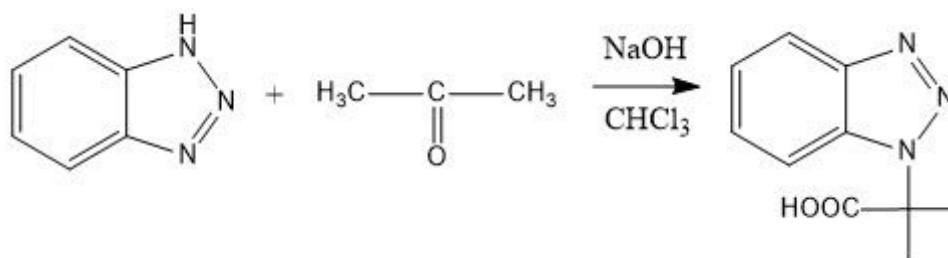


Рисунок 1 – Реакция Барджеллини с бензтриазолом и ацетоном

Нами была изучена реакция Барджеллини в ряду NH гетероциклов. Было установлено, что с ацетоном NH гетероциклы вступают в реакцию с приемлемыми выходами (рисунок 1). С циклогексаноном реакцию провести не удалось. Это связано со стерическими затруднениями, которые возникают из-за маленького расстояния между молекулой гетероцикла и присоединившегося к атому N циклического соединения.

Литература

1. Иващенко, А.В., Иваненков, А.Я., Кисиль, В.М., Красавин, М.Ю., Ильин, А.П. Многокомпонентные реакции изоцианидов в синтезе гетероциклов // Успехи химии. 2010. Т. 79, No 9. С. 861-893.
2. Butcher K.J., Hurst J. Aromatic amines as nucleophiles in the Bargellini reaction // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 2497-2500.
3. Мельникова, Ю.В., Мызников, Л.В., Артамонова, С.В., Ворона, Н.П. Реакция Барджеллини // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. 2016. № 2. С. 57-64.



Синтез конденсированных полиазагетероциклов с узловым атомом азота - потенциальных ингибиторов факторов патогенности бактерий

Башков Н.Е.

Студент, 1 курс магистратуры

Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова,

Факультет биологии и экологии, Ярославль, Россия

E-mail: bashkov.n98@yandex.ru

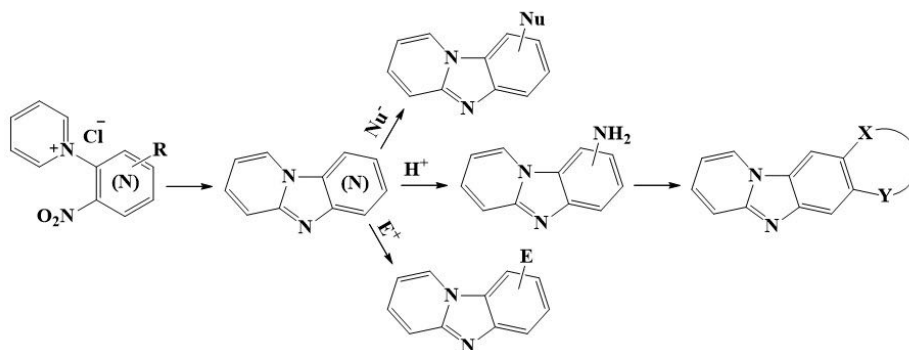
В настоящее время борьба с множественной лекарственной устойчивостью у бактерий является актуальной проблемой. Наиболее перспективной представляется стратегия, направленная на подавление бактериальной вирулентности. Препарат, действуя на бактерии, не уничтожает их, а подавляет активность генов, отвечающих за выработку патогенов. Препятствием для эффективного использования данного подхода является незначительное количество известных химических веществ, способных ингибировать факторы патогенности бактерий.

Поэтому, современные исследования направлены на разработку новых соединений, обладающих противомикробной, анти-QS активностью и нацеленных на вирулентность, а не на жизнеспособность патогенных микроорганизмов [1].

Одним из немногих классов органических соединений, подавляющих экспрессию генов бактерий и кодирующих факторы патогенности, являются полифункциональные конденсированные производные бензимидазола.

В связи с этим, целью работы являлась разработка эффективного способа синтеза подобных соединений - потенциальных препаратов, подавляющих бактериальную вирулентность. В качестве базовой структуры были выбраны соли N-(2-нитро(гет)арил)пиридиния, которые можно получить из легкодоступного сырья – пиридина или его производных и орто-нитрогалоген(гет)аренов. Для их превращения в полициклические конденсированные производные имидазола была использована методология каскадного синтеза. Инициирование процесса происходило в результате присоединения субстратов двух пар электронов. В результате образовывалось промежуточное гидросиламинопроизводное, которое быстро превращалось в продукт внутримолекулярной циклизации. В результате были получены различные производные пиридо[1,2-а]бензимидазола и пиридо[3',2':4,5]имидазо[1,2-а]пиридина.

Изучение реакционной способности производных пиридо[1,2-а]бензимидазола в реакциях S_NAr , S_EAr , восстановления и конденсации позволило разработать пути их функционализации для введения в молекулу дополнительных фармакофорных фрагментов.



Полученные соединения будут протестированы на способность подавлять рост бактерий, ингибировать QS и синтез факторов вирулентности, в том числе образование биопленок. Наиболее перспективные в отношении подавления QS молекулы могут стать основой разработки клинических терапевтических средств нового поколения для более эффективного лечения резистентных бактериальных инфекций человека.

Литература

1. Defoirdt T. Quorum-Sensing Systems as Targets for Antivirulence Therapy // Trends in Microbiology. 2018, №26(4). p. 313–328. doi:10.1016/j.tim.2017.10.005





Новые депротонирующие матрицы для анализа карбоновых кислот методом масс-спектрометрии МАЛДИ

Белоглазкин А.А.,¹ Жиляев Д.И.^{1,2}

¹ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Ленинский просп., 29, Москва, Россия

²Российский Университет Дружбы Народов, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Москва, Россия
E-mail: aabeloglazkin@mail.ru

Прямой анализ органических кислот методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) в режиме регистрации положительных ионов не всегда возможен из-за низкого выхода ионов аналита такого типа. Поэтому для исследования таких объектов часто используют матричные соединения способствующие депротонированию карбоксильной группы с образованием анионов. К наиболее популярным соединениям такого типа относятся 3-аминохиолин и 9-аминоакридин (9-АА) [1]. Их недостатком является образование интенсивных пиков ионов в низкомолекулярной области масс-спектра МАЛДИ. Ранее нами были предложены новые эффективные депротонирующие матрицы, использование которых не приводит к образованию фоновых пиков с большой интенсивностью: 4-диметиламинобензальдегид и N,N-диметиламино-п-фенилендиамин [2]. В настоящей работе мы провели сравнительное изучение эффективности ионизации соединений, содержащих способную к депротонированию функциональную группу, при использовании традиционных и вновь предложенных матричных соединений.

В качестве модельных аналитов использовали: эйкозановую, 9,10-дигидрооктадекановую, вальпроевую, гопантевую, урсодезоксихолевую, нафтойную, циклогексанкарбоновую, 2,6-нафталиндикарбоновую, бифенил-4,4'-дикарбоновую, 3,4,5-триметоксибензойную и бицикло[2,2,2]октан-1,4-дикарбоновую кислоты. Карбоксилсодержащие соединения смешивались с использованными в работе матрицами, полученные смеси наносили на стандартную стальную мишень МАЛДИ и высушивались на открытом воздухе. Масс-спектры МАЛДИ получали на масс-спектрометре Bruker autoflex speed (Bruker Daltonics Inc., Германия), оснащённом твердотельным УФ-лазером с $\lambda = 355$ нм, в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов с использованием рефлектрона. Пределы обнаружения определялись методом последовательного двукратного разбавления.

Сравнение полученных результатов показало, что сигналы соответствующие модельным аналитам были получены во всех случаях. Для определения наилучших матричных соединений были установлены пределы обнаружения аналитов с использованием всех задействованных в работе матриц. Сопоставление полученных величин позволило установить, что минимальные значения были получены с использованием диметиламинобензальдегида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60037 Перспектива.

Литература

1. Shroff R. 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene: A novel superbasic matrix for matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric analysis of fatty acids // Rapid Commun Mass Spectrom. 2009, № 23(15). p. 2380-2382.
2. Хрущева М.Л., Кривошеина М.С. Новые матричные соединения для детектирования карбоксилсодержащих нестероидных противовоспалительных средств методом масс-спектрометрии МАЛДИ // Журнал прикладной химии. 2020, № 93(8).



Новый класс планарных биядерных фталоцианинов с карбазольным спейсером: синтез, оптические и электрохимические свойства

Белоусов М.С.¹

Студент, 4 курс специалитета

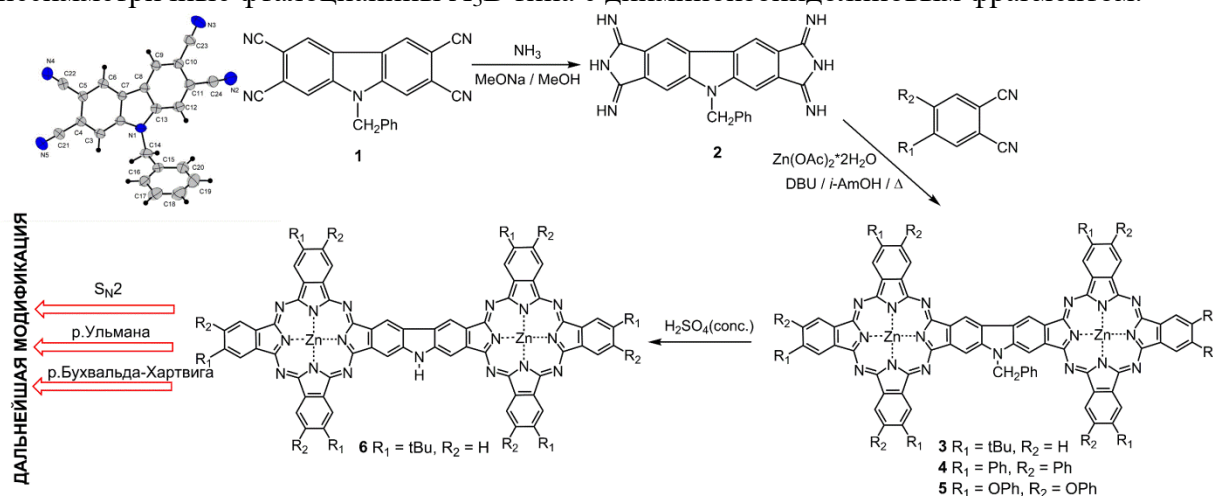
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mikbelousov99@gmail.com

Планарные биядерные фталоцианины, аналоги порфиразинов с расширенной π -системой, содержат два фталоцианиновых макрокольца с общим аннелированным ароматическим мостиком. Интерес к созданию таких комплексов обусловлен возможностью их использования в качестве фотокатализаторов для реакций окислительного сочетания, проводников в солнечных батареях и фотосенсибилизаторов для ФДТ-терапии. Известны биядерные фталоцианины с бензольным, нафталиновым, пиразинным спейсерами [1], однако комплексы, содержащие электронодонорные гетероциклические мостики не описаны в литературе.

В ходе настоящего исследования получена серия новых планарных биядерных фталоцианинов сочлененных карбазольным спейсером. Для получения целевых комплексов осуществлён синтез мостиковой компоненты – N-бензил-2,3,6,7-тетрацианокарбазола **1**. Синтез данного соединения проводился в 6 стадий исходя из ацетоуксусного эфира. Строение **1** подтверждено методом РСА.

Тетранитрил **1** переведен в форму бис(дииминоизоиндолина) **2**, являющегося более реакционноспособным в темплатной сборке макрокольца. Биядерные комплексы **3-5** получены по реакции направленной статистической конденсации с различными моно- и дизамещенными *o*-фталонитрилами с выходами до 52%. В качестве побочных продуктов методом гель-фильтрации выделены симметричные фталоцианины A₄ типа и несимметричные фталоцианины A₃B типа с дииминоизоиндолиновым фрагментом.



На следующей стадии осуществлено снятие бензильной защиты с *трет*-бутилзамещенного комплекса **3**. В дальнейшем N-положение карбазольного мостика соединения **6** может быть модифицировано по реакциям нуклеофильного замещения, Ульмана и кросс-сочетания по Бухвальду-Хартвику для получения конъюгатов с наночастицами и гибридных соединений с известными лекарственными препаратами. Проведено исследование электрохимических свойств полученных биядерных комплексов методами циклической и квадратноволновой вольтамперометрии. Основные электронные переходы в спектрах поглощения соотнесены с использованием магнитного кругового дихроизма и DFT расчётов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-00099.

Литература

1. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 865.

**Окисление производных 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты****Беляева О.А., Меркулова Е.А.**

Студент, 2 курс магистратуры

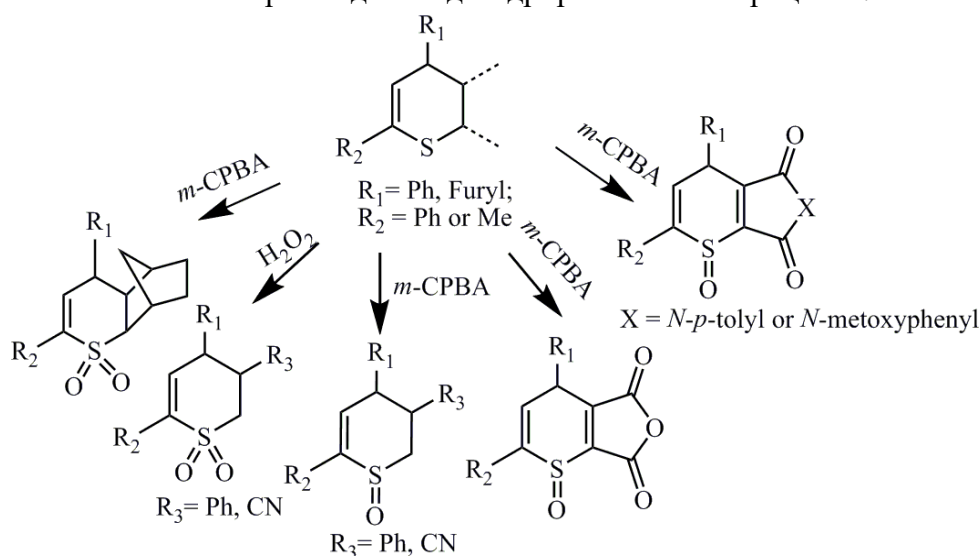
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: belyaevalelya@gmail.com

Ранее в нашей лаборатории был разработан удобный одnoreакторный способ получения производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана [1]. Однако известно, что у окисленных до S-оксидов и S,S-диоксидов производных тиопирана существенно возрастают антибактериальные и противогрибковые свойства [2]. Поэтому с целью получения биологически активных соединений, мы ввели производные 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты в реакцию окисления.

В качестве окислителей были выбраны наиболее распространенные – m-хлорнадбензойная кислота [3] и перекись водорода [4].

Показано, что для производных 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты реакция окисления может сопровождаться дегидрированием гетероцикла.

**Литература**

1. Пат. 2670977 Российская Федерация, МПК-2006.01 C07D 335/02, C07D 335/04, C07D 409/04. Способ получения производных 3,4-дигидро-2H-тиопирана / Е.А. Меркулова; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет» ФГБОУВО «ЯГТУ» (RU). – № 2018112934; заявл. 09.04.2018; опубл. 26.10.2018, Бюл. № 30.
2. Pasha G. F., Asghari, S., Tajbakhsh, M., Mohseni, M. Synthesis and characterization of sulfide, sulfoxide and sulfone derivatives of thiopyran: antimicrobial evaluation // Research on Chemical Intermediates. 2017, №.43(12). p. 7291–7306.
3. Hori M., Kataoka T., Shimizu H., Imai E., Iwata N., Kawamura N., Kurono M., Nakano K., Kido M. Synthesis and analgesic activity of novel heterocycles,[1] benzothiopyrano [3, 4-b] pyrrole derivatives // Chemical and pharmaceutical bulletin. 1989, №.37(5). p. 1282–1286.
4. Still I. W. J., Arora, P. C., Hasan, S. K., Kutney, G. W., Lo, L. Y., Turnbull, K. Conformational analysis and photochemical behavior of sulfoxides in the naphtho [1, 2-b] thiopyran and naphtho [2, 1-b] thiopyran series //Canadian Journal of Chemistry.1981. №.59(2). p. 199–209.





Биологическая активность карбоксилатов Sn(IV) на основе синтетических полициклических кислот

Берсенева Д.А.

аспирант

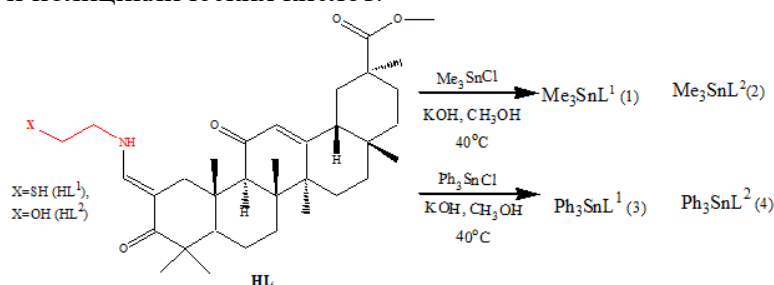
Московский государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: bersenevada1410@gmail.com

Оловоорганические соединения демонстрируют широкий спектр биологической активности, в частности, они могут индуцировать апоптоз и обладают цитотоксическими свойствами. Глицирретовые кислоты, являющиеся физиологически активными стероидами, могут выступать в качестве лигандов для комплексов металлов [1].

Целью настоящей работы является синтез комплексов олова (IV) с фрагментами производных глицирретовых кислот и изучение их биологической активности. Синтезированы 2 серии оловоорганических карбоксилатов общей формулы $R_3Sn(LCOO)$ (где $R = Me, Ph$; $LCOOH - HL^1$ и HL^2 кислоты) путем взаимодействия соответствующих хлоридов Sn(IV) и полициклических кислот.



Биологическая активность полученных соединений исследована *in vitro* с использованием раковых клеточных линий. Показано, что все соединения обладают высокой цитотоксичностью, значения IC₅₀ в диапазоне 0,005-10,0 мкм. Комплексы с метильными заместителями проявляют меньшую активность, чем комплексы с фенильными радикалами. Анализ апоптотического профиля показал, что общее количество апоптотических клеток оказалось наибольшим для комплекса **2** (26,48%), в котором олово связывается через атом кислорода, что показывает, что существенную роль в индуцировании апоптоза играет атом, через который связывается лиганд с атомом олова.

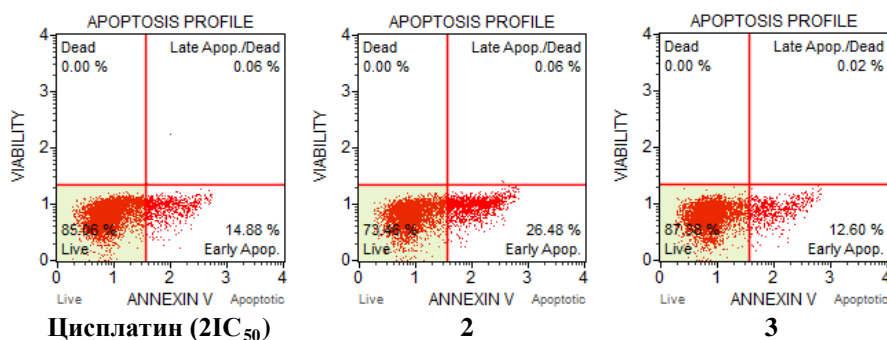


Рис. 1. Анализ апоптотического профиля раковых клеток MCF-7 обработанных соединениями **2** и **3** и цисплатином в концентрации 2IC₅₀, время инкубации 24 ч.

Литература

1. Antonenko T. A., Shpakovsky D. B., Berseneva D. A., Gracheva Y. A., Dubova L. G., Shevtsov P. N., Milaeva, E. R.. Cytotoxic activity of organotin carboxylates based on synthetic phenolic antioxidants and polycyclic bile acids. // J. Organomet. Chem. (2020), 909, 121089

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№20-03-00471)



Окислительная циклизация 5-арил-1-бензил-1*H*-1,2,3-триазоловБойченко М.А.¹ Трушков И.В.², Иванова О.А.¹

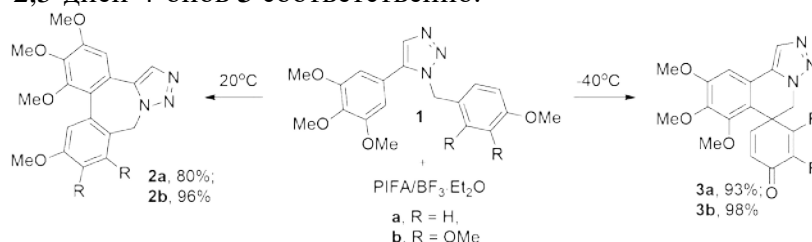
Аспирант, 1 г/о

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, Россия

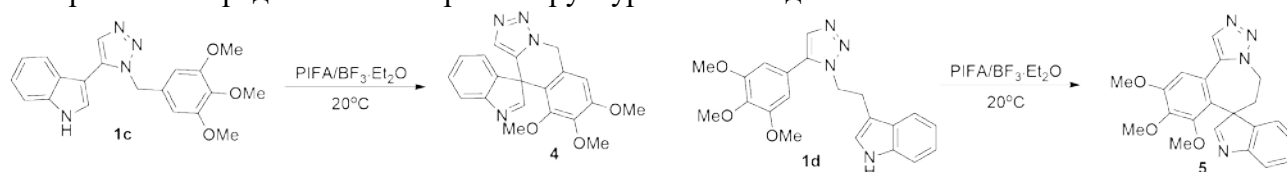
E-mail: dioptase.96@gmail.com

Реакции внутримолекулярного окислительного сочетания являются эффективным приемом при создании полициклических карбоциклических и гетероциклических молекул [1]. Недавно нами была изучена циклизация 5-арил-1-бензил-2-пирролидонов, приводящая к дибензо[*c,e*]пирроло[1,2-*a*]азепинам в результате образования связи между *орто*-атомами углерода электронообогащенных ароматических заместителей [2]. В ходе этого исследования была обнаружена необычная структурная перегруппировка, являющаяся результатом атаки по *ипсо*-положению бензильного фрагмента и приводящая к формированию изомерного продукта. В данной работе мы изучили окислительную циклизацию близких по структуре 5-арил-1-бензил-1*H*-1,2,3-триазолов.

В результате серии экспериментов по варьированию условий реакции, прежде всего природы окислителя и температурного режима нами были найдены условия хемоселективного протекания двух альтернативных процессов, ведущих к формированию семичленного цикла или спироаннелированной системы. В условиях термодинамического контроля реализуется *орто*-атака, ведущая к получению дибензо[*c,e*][1,2,3]триазоло[1,5-*a*]азепинов **2**, а в условиях кинетического контроля – *ипсо*-атака с образованием 5'*H*-спиро[циклогексан-1,6'-[1,2,3]триазоло[5,1-*a*]изохинолин]-2,5-диен-4-онов **3** соответственно.



Было найдено, что (индол-3-ил)-замещенные субстраты **1c,d**, склонные к атаке по *ипсо*-положению, образуют при действии окислителя сложные спироаннелированные системы типа **4,5**. Отметим, что эти результаты противоречат данным работы [3], в которой были предложены неверные структуры этих соединений.



Строение полученных в ходе работы соединений было установлено на основе анализа данных спектров двумерной гетероядерной спектроскопии ЯМР HSQC и HMBC на ядрах ¹H-¹³C.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20095.

Литература

1. M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9900.
2. M. A. Boichenko, O. A. Ivanova, I. A. Andreev, A. O. Chagarovskiy, I. I. Levina, V. B. Rybakov, D. A. Skvortsov, I. V. Trushkov. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 2829.
3. B. Krasniqi, W. Dehaen. *Org. Lett.* **2019**, 21, 5002.





Органический синтез на основе продуктов переработки лигно-углеводных комплексов из растительного сырья

Болонова П.А.,¹Рябухин Д.С.²

Студент, 2 курс бакалавриата

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, институт химической переработки биомассы дерева и техноферной безопасности, Санкт-Петербург, Россия

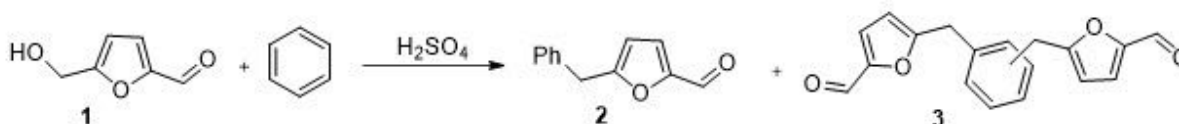
²Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок – филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bolpoal@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется использованию возобновляемых ресурсов для получения востребованного биотоплива, биохимических веществ и биоматериалов. Биопереработка возобновляемых лигнин-углеводных материалов дает широкий спектр низкомолекулярные органические молекулы, такие как спирты, карбоновые кислоты, (гетеро)-ароматические кетоны и альдегиды, фенолы и т.д. Хотя традиционно считается, что лигно-углеводная биомасса состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, которые считаются наиболее распространенными природными полимерами на земле. Каждый из этих компонентов не существует по отдельности. Структурно они химически связаны с образованием комплексов лигнин-углевод, а не просто физически присоединены. Таким образом, лигнин-углеводные комплексы фактически определяют исходную структуру лигноцеллюлозной биомассы и наследуют колоссальный набор составов и свойств. Эти полимеры, в качестве индивидуальных соединений, широко применяются для изготовления различной продукции. Например, гемицеллюлозы используют для получения этанола или ксилита; из лигнина делают углеродные волокна и диспергаторы; целлюлоза нашла активное применение в фармацевтической и бумажной промышленности. Но для производства всех продуктов с высокой добавленной стоимостью, требуется исходные компоненты предварительно выделить из биомассы.

Основываясь на прошлой работе по суперэлектрофильной активации 5-гидроксиметилфурфурулу и 2,5-диформилфурану [1], нами подготовлен новый проект по методам органического синтеза на продуктах переработки растительной биомассы. Основная задача – исследовать побочные реакции, протекающие под действием кислотных реагентов в реакциях Фриделя-Крафтса с участием 5-гидроксиметилфурфура (5-ГМФ) с ароматическими соединениями.

Взаимодействие 5-ГМФ **1**, получаемого из гексоз, с бензолом в конц. H_2SO_4 при комнатной температуре за 1 час приводит к соответствующему продукту **2** с выходом 19% и смеси неизвестных продуктов, с полной конверсией исходного субстрата. В результате хроматографической очистки последнюю субстанцию удалось идентифицировать как смесь изомеров **3** (с суммарным выходом 46%). При уменьшении температуры до $0^\circ C$ происходит селективное увеличение продукта **3**. Использование разбавленных растворов серной кислоты не дает никаких продуктов, исходный альдегид регенерирован полностью.



Литература

1. Ryabukhin, D.S., et al. Superelectrophilic activation of 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-diformylfuran: organic synthesis based on biomass-derived products //Beilstein Journal of Organic Chemistry. 2016, №12, p. 2125–2135.



Установление структуры люциферина *Odontosyllis undecimdonta* путем встречного полного синтеза

Болт Я.В.¹, Котлобай А.А.¹

Инженер-исследователь лаборатории химии метаболических путей

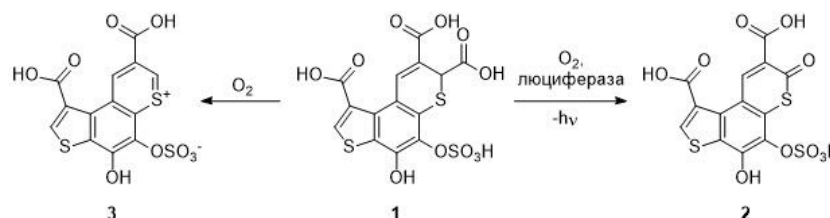
¹Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова РАН,

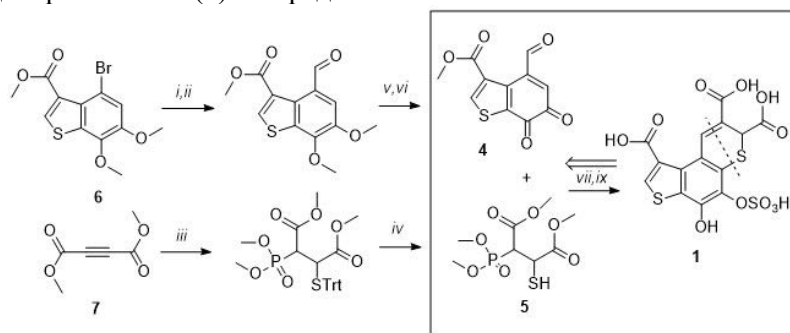
Лаборатория химии метаболических путей, Москва, Россия

E-mail: i.bolt.yv@gmail.com

Морские полихеты *Odontosyllis undecimdonta* испускают зеленоватый свет. В ходе исследования биoluminesцентной системы *Odontosyllis* был изолирован и исследован низкомолекулярный компонент (1), являющийся субстратом в ферментативном превращении, в ходе которого излучается свет [1]. На основании данных ЯМР, МАСС-спектрометрии, а также данных РСА продуктов ферментативного (2) и неспецифического (3) аэробного окисления люциферина (1), было выдвинуто предположение о его строении. Целью настоящей работы являлось подтверждение структуры люциферина (1) путем полного встречного синтеза.



Анализ литературных данных показал отсутствие на данный момент подходов к синтезу 2,3-дикарбокситиохроменов, что потребовало разработать метод их получения. Ретросинтетический анализ молекулы люциферина показал, что наиболее логичным является расщепление по связям 5a-6 и 8-9, что подразумевает применение каскадного трансформации Михаэля - Хорнера-Уотсворда-Эммонса и использование хинона (4) и диметилового эфира дикарбоксильного производного (5) в качестве исходных соединений. Таким образом, была реализована конвергентная схема полного синтеза люциферина (1), исходя из бромидов (6) и диметилацетилендикарбоксилата (7) по представленной ниже схеме:



i – Pd(dppf)Cl₂, этилакрилат, K₂CO₃, ДМФА, 100°C, 1 ч; *ii* – NaIO₄, K₂[OsO₂(OH)₄], THF-H₂O, 25°C, 30 мин; *iii* – P(OMe)₃, Ph₃CSH, ДХМ, 25°C, 10 мин; *iv* – Et₃SiH, ТФУК, ДХМ; *v* – BBr₃, ДХМ, 25°C, 6 ч, затем MeOH, -78°C, 15 мин; *vi* – (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, MeCN-H₂O, 25°C, 5 мин; *vii* – 5, K₂CO₃, THF, 25°C, 30 мин; *viii* – Py-SO₃, ДМФА-MeCN, 60°C, 1 ч; *ix* – NaOH, MeOH-H₂O, 0°C, 30 мин.

Работа поддержана грантом Президента для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2605.2020.4

Литература

1. Kotlobay A.A.; Dubinnyi M.A.; Purtov K.V.; Guglya E.B.; Rodionova N.S.; Petushkov V.N.; Bolt Y.V.; Kublitski V.S.; Kaskova Z.M.; Ziganshin R.; Nelyubina Y.V.; Dorovatovskii P.V.; Eliseev I.E.; Branchini B.R.; Bourenkov G.; Ivanov I.A.; Oba Y.; Yampolsky I.V.; Tsarkova A.S.; Bioluminescence chemistry of fireworm *Odontosyllis* // PNAS, 2019, 116 (38), 18911-18916

Синтез новых C_1 -симметричных водорастворимых производных фуллерена $C_{60}Ar_5Th$ с двумя типами ароматических аддендов

Большакова В.С.,^{1,2} Краевая О.А.²

Студент, 2 курс специалитета

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: valeriya.bolshakova.01@mail.ru

Замещение атомов галогенов в галогенофуллеренах на полярные органические адденды является одним из наиболее эффективных методов синтеза водорастворимых производных фуллеренов – уникального класса соединений, обладающих выраженными противовирусными, антиоксидантными, нейтропротекторными и противоопухолевыми свойствами. В частности, реакция арилирования по Фриделю-Крафтсу хлорфуллерена $C_5-C_{60}Cl_6$ ароматическими сложными эфирами или кислотами позволяет с высокими выходами получать стабильные водорастворимые производные фуллерена $C_5-C_{60}Ar_5Cl$ [1]. Одним из недостатков данного метода является возможность синтеза соединений лишь с одним типом функциональных органических аддендов, тогда как селективный синтез водорастворимых производных фуллерена с двумя и более типами аддендов все ещё представляет собой нерешенную задачу.

В рамках данной работы будет обсуждаться обнаруженная нами реакция замещения атома хлора в структуре соединений $C_5-C_{60}Ar_5Cl$ на остаток производного тиофена, которая протекает с высокой селективностью лишь в присутствии в реакционной смеси следовых количеств воды и приводит к образованию ранее неизвестных несимметричных производных фуллерена $C_1-C_{60}Ar_5Th$ (схема 1). Состав и строение всех полученных соединений были подтверждены с использованием масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{19}F , а также двумерных корреляционных спектров. Кислотный гидролиз сложноэфирных групп в структуре соединений **2**, **4-6** позволил получить соответствующие пента- и гексакарбоновые кислоты, калиевые соли которых продемонстрировали высокую растворимость в водных средах.

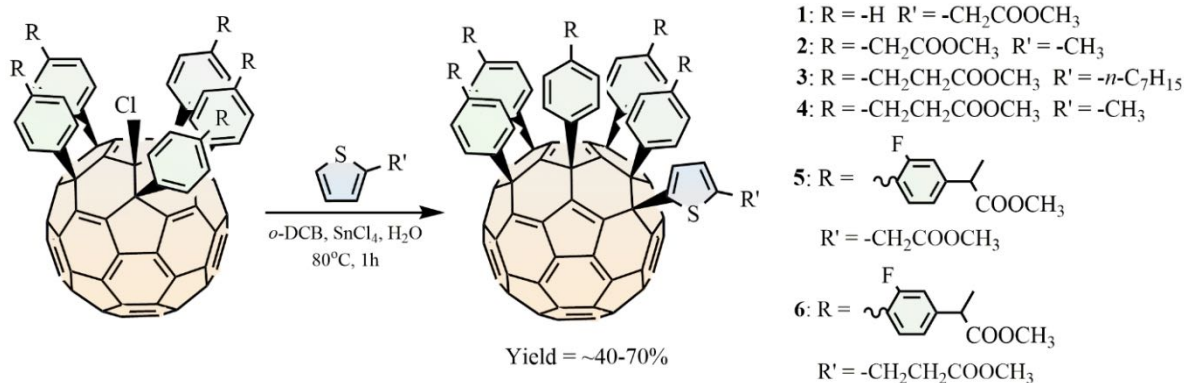


Схема 1. Синтез новых производных фуллерена $C_1-C_{60}Ar_5Th$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00411).

Литература

1. Kraevaya, O. A.; Peregudov, A. S.; Godovikov, I. A.; Shchurik, E. V.; Martynenko, V. M.; Shestakov, A. F.; Balzarini, J.; Schols, D.; Troshin, P. A. Direct arylation of $C_{60}Cl_6$ and $C_{70}Cl_8$ with carboxylic acids: a synthetic avenue to water-soluble fullerene derivatives with promising antiviral activity // *Chemical Communications*. 2020, №56. p. 1179-1182.

Суперэлектрофильная активация дигидро-2*H*-пирролов в реакциях с аренамиБорисова М.А.¹

Ассистент кафедры химии

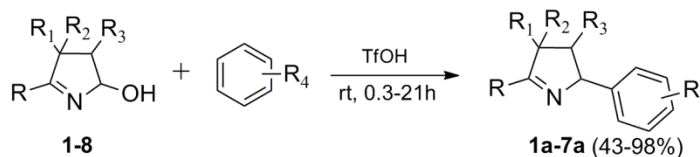
¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: marina96.00@mail.ru

Производные пирролов и пирролинов (дигидропирролов) имеют важное биологическое значение. Пиррольный цикл лежит в основе бактериостатических антибиотиков, таких как линкозамидин и клиндамицин[1]. На основе порфиновой системы, тетрапиррольного соединения, созданы катализаторы, сенсоры, лекарственные средства, органические полупроводники, жидкие кристаллы и материалы для нелинейной оптики. Разработка методов синтеза новых соединений пиррольного ряда является актуальной задачей органического синтеза.

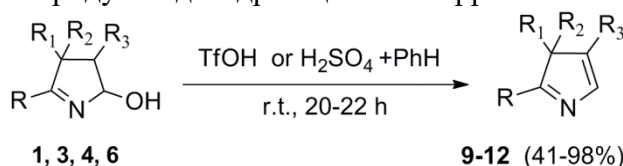
Целью данной работы было исследование реакций дигидро-2*H*-пирролов **1-8** с аренами под действием суперкислоты Бренстеда TfOH (CF₃SO₃H), кислоты Бренстеда H₂SO₄ и сильной кислоты Льюиса AlBr₃. Под действием кислотных реагентов ожидалась суперэлектрофильная активация соединений **1-8** в реакциях с аренами.

Исследуемые дигидропирролы **1-8** вступают в реакции с аренами в TfOH при комнатной температуре, приводя за 0.3-21 ч к веществам **1a-7a** с выходами 43–98%. Так, при взаимодействии соединения **1c** бензолом за 48 мин получается соединение **1a** с выходом 98% [2]. Использование в этой реакции кислоты Льюиса AlBr₃ приводит к тому же соединению за 35 мин с выходом 90%. Вещество **1** реагирует с *o*- и *n*-ксилолом, мезитилоном и анизолом с образованием веществ **1a-1e** с высокими выходами.

1: R=C₆H₅, R₃=H, R₁=R₂=Me2: R₃=H, R=C₆H₅Me₂, R₁=R₂=Me3: R₃=H, R=C₆H₅Me, R₁=R₂=Me4: R₁=C₆H₁₀, R₂=R₃=H, R=C₆H₅Me5: R₁=C₆H₁₀, R₂=R₃=H, R=C₆H₅Me₂6: R₁=C₆H₁₀, R₂=R₃=H, R=C₆H₅7: R₁=R₂=Me, R₃=C₆H₅, R=C₄H₉O8: R₁=R₂=Me, R₃=H, R=C₄H₉O

R₄: H (**1a**, **2a**, **3a**, **4a**, **5a**, **6a**, **7a**, **8a**),
3,5-Me₂ (**1b**, **2b**), 2,5-Me₂ (**1c**, **2c**),
2,4,6-Me₃ (**1d**), 4-MeO (**1e**, **2e**), Cl (**3a**),
Cl₂ (**3b**).

В реакции соединений **1**, **3**, **4** и **6** с TfOH (без аренов) или с H₂SO₄ (в присутствии бензола) образуются продукты дегидратации 3*H*-пирролы **9-12** с выходами 41-98%.



Таким образом, дигидро-2*H*-пирролы **1-8** можно электрофильно активировать в суперкислоте Бренстеда TfOH. Генерируемые в этих условиях из соединений **1-8** катионные частицы в реакциях с аренами образуют дигидропирролы **1a-7a**.

Литература

1. Крыльский Д.В., Сливкин А.И. Гетероциклические лекарственные вещества (лекарственные вещества с гетероциклической структурой) // Воронежский государственный университет, Воронеж, 2007, 234 с.
2. Борисова М.А., Шабалин Д.А., Зеленков Л.Е., Рябухин Д.С., Васильев А.В. Суперэлектрофильная активация 2-гидрокси-4,4-диметил-3,4-дигидро-2*H*-пиррола в реакциях с аренами // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: материалы всероссийской научно-технической конференции-вебинара. С.-Петербург, 16-18 июня 2020.– СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020.–309 с.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 20-03-00074).



Молекулярный докинг водорастворимого BODIPY с транспортными белками крови и белками SARS-CoV-2

Бочаров П.С.^{1,2}, Ксенофонтов А.А.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

E-mail: bochpavl@gmail.com

В настоящее время наблюдается большой интерес к семейству флуоресцентных красителей класса **BODIPY** (бор(III)дипиррометенаты), что связано с их уникальными спектральными свойствами, а также высокой термической и кинетической стабильностью. Большинство соединений данного класса красителей гидрофобны, что затрудняет их использование для маркировки биообъектов. Водорастворимость сульфозамещенного **BODIPY** создает предпосылки использования его для маркировки и зондирования различных биообъектов, например, транспортных белков крови, основную часть которых составляют сывороточные альбумины SA.

Целью данной работы стало исследование процессов супрамолекулярного комплексообразования водорастворимого **BODIPY** с бычьим и человеческим сывороточными альбуминами крови (BSA и HSA, соответственно). Молекулярный докинг позволил определить наиболее вероятные сайты связывания **BODIPY** с BSA и HSA, а также энергетические параметры процессов взаимодействия. Результаты докинга говорят о высокой эффективности связывания **BODIPY** с BSA (Энергия связывания (E) равна -32.7 кДж/моль) и HSA ($E = -33,1$ кДж/моль), за счет преобладающих специфических взаимодействий. Основной вклад в образование устойчивых супрамолекулярных систем **BODIPY** - SA в данных сайтах связывания вносит наличие водородных связей между **BODIPY** и Lys-221, Lys-294 в случае BSA, и Lys-199 и Arg-222 в случае HSA.

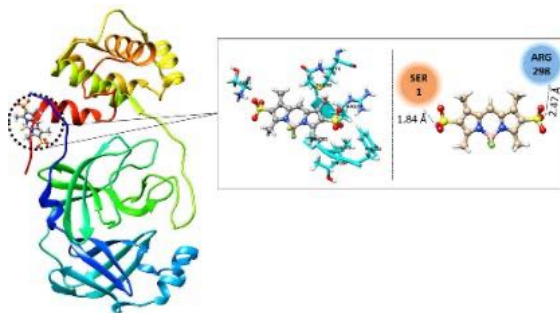
Сложившаяся в настоящее время сложная эпидемиологическая обстановка «направила» вектор наших задач на исследование возможности связывания **BODIPY** с белками коронавируса SARS-CoV-2 для их маркировки при помощи молекулярного докинга. В качестве модельных белков SARS-CoV-2 выбраны протеаза, протеаза с включением ингибиторов X77 (6W63), N3 (6LU7) и С-концевой домен спайкового белка SARS-CoV-2 (SARS-CoV-2-CTD) в комплексе с человеческим ACE2 (hACE2) (6LZG).

Было обнаружено, что свободная энергия связывания **BODIPY** с модельными белками SARS-CoV-2 находится в диапазоне от -30.4 до -24.8 кДж/моль. Основной вклад в образование рассматриваемых супрамолекулярных систем вносит наличие водородных связей между BP1 и Ser-1, Arg-298 в случае 6M03, Tyr-37, Lys-88, Lys-102 в случае 6W63 и Arg-217, Arg-279 в случае 6LU7. Аналогично транспортным белкам, обнаружено преобладание специфических взаимодействий над электростатическими взаимодействиями.

Из результатов молекулярного докинга можно сделать вывод, что **BODIPY** способен связываться с белками коронавируса SARS-CoV-2 образуя стабильные супрамолекулярные системы. Это может быть использовано для визуализации белков коронавируса SARS-CoV-

2 при их исследовании и создания лекарств.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-197.2021.1.3).



**4-Диазо-5-оксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксамиды – новый класс диазокарбонильных гетероциклических соединений**Будеев А.В.¹, Дарьин Д.В.¹, Кантин Г.П.¹, Красавин М.Ю.¹

Студент, 2 курс магистратуры

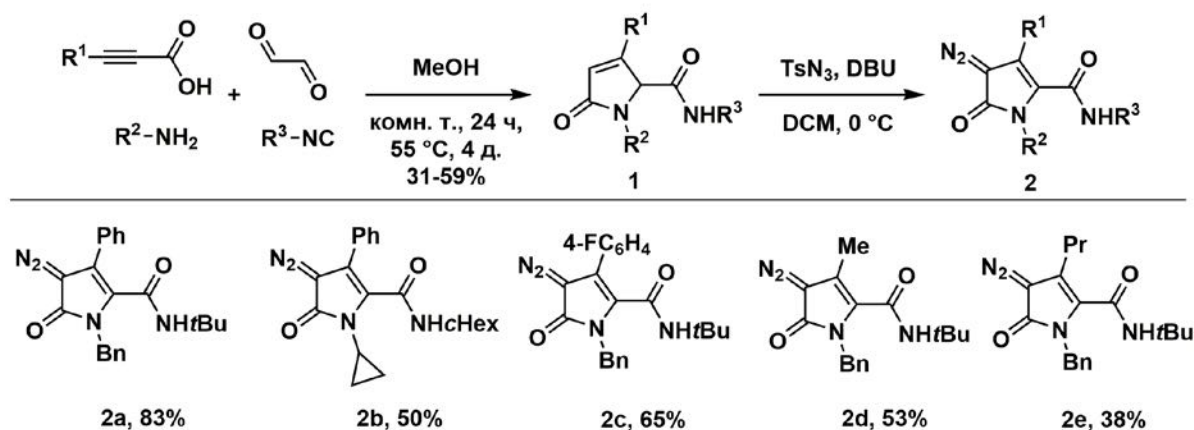
¹Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

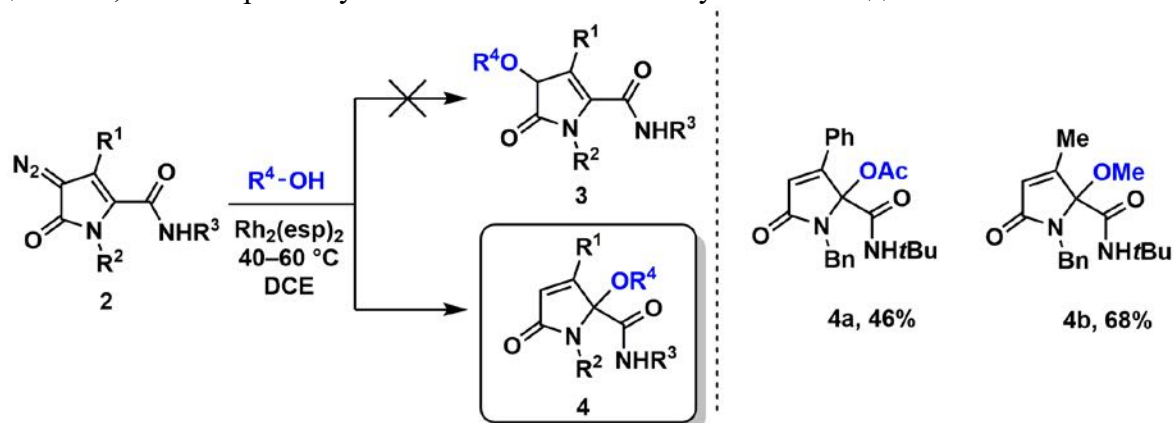
E-mail: antbav328@gmail.com

Диазокарбонильные гетероциклы являются перспективным классом соединений, позволяющих эффективно получать полигетероциклические системы и обладающих уникальным профилем реакционной способности [1], в связи с чем разработка методов их синтеза и исследование является актуальной задачей.

В ходе данной работы был получен новый класс ненасыщенных диазокарбонильных гетероциклических соединений – 4-диазо-5-оксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксамиды **2**. Исходные пирролиноны **1** были получены с помощью реакции Уги с последующей циклизацией и деформилированием [2]. Диазоперенос, протекающий с миграцией двойной связи позволил получить диазосоединения **2** с умеренными выходами.



Предварительные исследования реакционной способности данных соединений в реакциях O–H внедрения показали, что вместо ожидаемых продуктов **3** образуются продукты внедрения с миграцией двойной связи **4** (подтверждено HMBC и HSQC C–H спектрами). Данный исход реакции редко встречается среди диазокарбонильных соединений, что говорит об уникальности свойств полученных соединений.

**Литература**

1. Tišler M., Stanovnik B. Heterocyclic diazo compounds as starting materials in organic synthesis (review) // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1980, №16(5). p. 443–463.
2. Peshkov A.A., Peshkov V.A., Li Z., Pereshivko O.P., Van der Eycken E.V. Assembly of a 1*H*-Pyrrol-2(5*H*)-one Core through a Cascade Ugi Reaction/5-endo-dig Carbocyclization/Retro-Claisen Fragmentation Process // *European Journal of Organic Chemistry*. 2014, №2014(29). p. 6390–6393.





Имин-N-оксильные радикалы как индивидуальные реагенты в органическом синтезе

Будников А.С.,¹ Ластовко А.В.,^{1,2} Романенко А.Р.^{1,3}, Павельев С.А.¹, Крылов И.Б.¹,
Терентьев А.О.^{1,3},

Аспирант, 2 год обучения

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

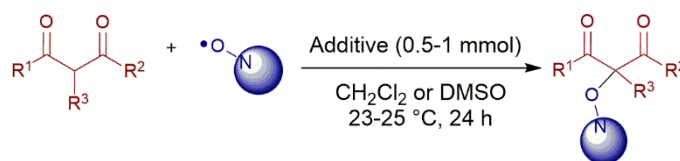
³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: alsbudnikov@gmail.com

Разработка методов окислительной функционализации и окислительного сочетания – одно из основных направлений развития современного органического синтеза. Эти процессы позволяют вводить целевую функциональную группу или органический фрагмент вместо атома водорода в одну стадию. Таким образом, исключается необходимость введения специальных функциональных групп, применяемых в традиционных методах сочетания (Hal, OTf, BR₂, SnR₃, MgHal, ZnHal, SiR₃), минимизируется количество стадий и отходов синтеза.

Одной из новых тенденций в окислительной функционализации является применение свободных радикалов [1], которые до недавнего времени считались малоселективными интермедиатами. Благодаря принципиальному различию в механизмах ионных и радикальных реакций, свободные радикалы открывают новые возможности в органическом синтезе [2].

В настоящей работе впервые показано применение стабильных имин-N-оксильных радикалов [3] в качестве индивидуальных реагентов, что позволяет проводить окислительное сочетание в отсутствие внешнего окислителя, тем самым обеспечивая протекание реакции по свободнорадикальному маршруту. Используемый в настоящей работе оксимный радикал демонстрирует выдающуюся стабильность по сравнению с другими стерически незатрудненными оксимными радикалами, но в то же время обладает достаточной реакционной способностью для участия в реакциях CН-функционализации и C-O сочетания [4]. В частности, он был использован в качестве модельного реагента для радикальной функционализации β-дикарбонильных соединений и их комплексов переходных металлов – основных исходных материалов для органического синтеза.



Литература

1. Krylov I.B. et al. Iminoxy Radical-Based Strategy for Intermolecular C-O Bond Formation: Cross-Dehydrogenative Coupling of 1,3-Dicarbonyl Compounds with Oximes//Advanced. Synthesis and Catalysis – 2014. – Т. 356 – С. 2266-2280.
2. Zard S. Z. Radicals in Action: A Festival of Radical Transformations// Organic Letters. – 2017. – Т. 19. – №. 6 – С. 1257-1269.
3. Krylov I. B. et al. Oxime radicals: generation, properties and application in organic synthesis //Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Т. 16. – №. 1. – С. 1234-1276.
4. Krylov I. B. et al. Selective cross-dehydrogenative C–O coupling of N-hydroxy compounds with pyrazolones. Introduction of the diacetyliminoxyl radical into the practice of organic synthesis //Organic Chemistry Frontiers. – 2017. – Т. 4. – №. 10. – С. 1947-1957.



Синтез и фотофизическое исследование новых катионных фталоцианинов — фотосенсибилизаторов для антибактериальной фотодинамической терапии
 Бунин Д.А.¹, Мартынов А.Г.¹, Сафонова Е.А.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.^{1,2}

Аспирант, 1 год обучения

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

E-mail: bunin_dm@mail.ru

По прогнозам ВОЗ проблема устойчивости к антибиотикам станет главной причиной смертности к 2050 году при использовании существующих стратегий борьбы с патогенными микроорганизмами только с помощью антибиотикотерапии. Поэтому, большое внимание исследователей и клиницистов привлекает антибактериальная фотодинамическая терапия (аФДТ): в силу её неспецифического действия у бактерий не формируется резистентность к этому виду терапии. Терапевтический эффект аФДТ обеспечивается за счет опосредованной фотосенсибилизатором генерации активных форм кислорода (¹O₂ и радикалов [•]ОН, O₂^{•-}). Фотосенсибилизаторы на основе катионных фталоцианинов по ряду причин [1] рассматриваются как наиболее перспективные для аФДТ.

В настоящей работе предложена новая стратегия получения катионных фталоцианинов (Рис. 1) с использованием реакции восстановительного аминирования для получения фталодинитрилов — синтетических предшественников фталоцианинов. В качестве кватернизирующих агентов для создания катионных центров использовали метилиодид или хлорэтанол.

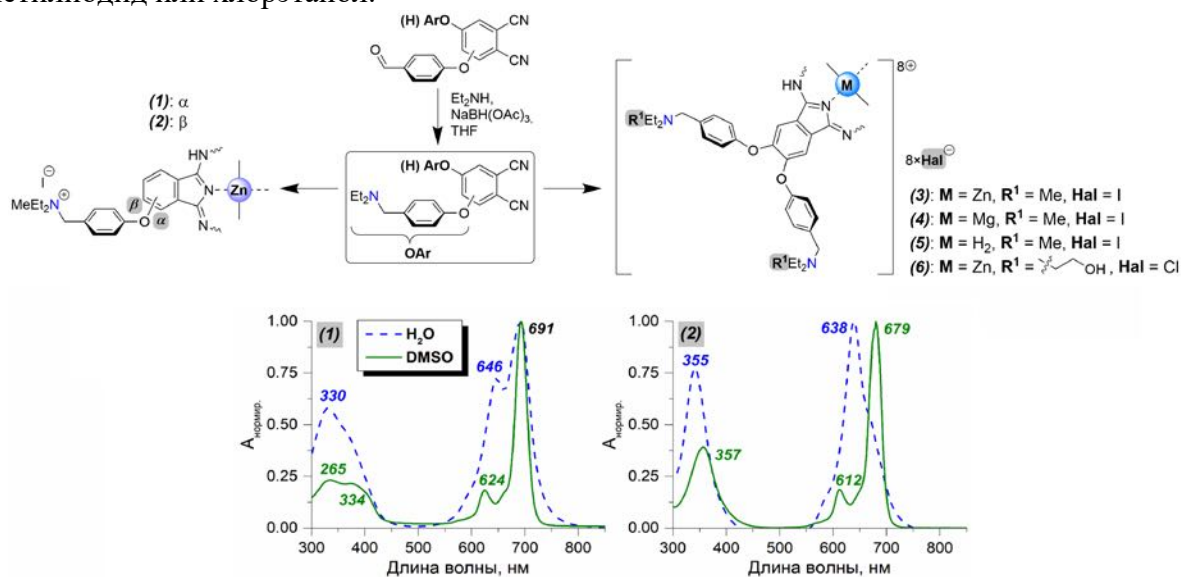


Рис. 1. Стратегия синтеза катионных фталоцианинов (1–6) и электронные спектры поглощения (1) и (2) в воде и в ДМСО.

Для комплексов (1) и (2) показана возможность генерации синглетного кислорода с квантовыми выходами 45% и 55% (в ДМСО, 675 нм). Комплексы (1) и (2) умеренно растворяются в воде, а (3–6) обладают высокой растворимостью в воде, что важно для потенциального терапевтического применения. Кроме этого, в водных растворах комплекс (1) агрегирован в меньшей степени по сравнению с (2) (Рис. 1).

Разработанная стратегия позволит получать катионные фталоцианины с различным гидрофильно-липофильным балансом, тем самым регулируя фотофизические свойства и биосовместимость потенциальных фотосенсибилизаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-13-00410.

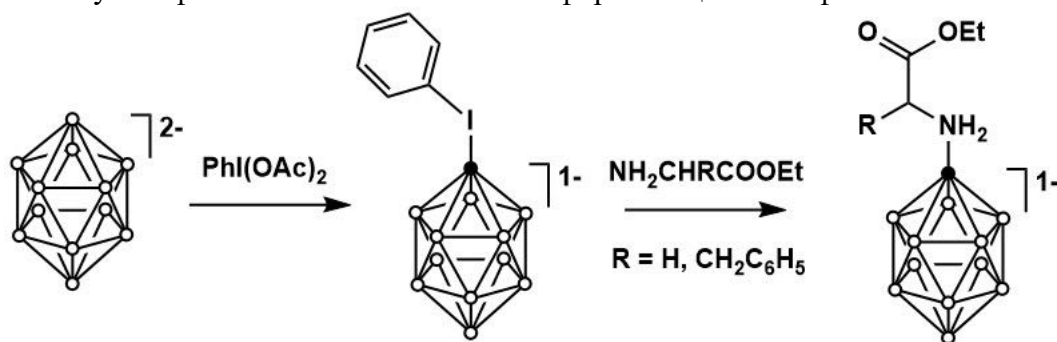
Литература

1. Kollar, J. et al. Cationic Versus Anionic Phthalocyanines for Photodynamic Therapy: What a Difference the Charge Makes // Journal of Medicinal Chemistry. 2020, №63(14). p. 7616–7632.

Синтез и свойства N-борилированных аминокислот на основе реакций нуклеофильного замещения в анионе $[B_{12}H_{11}IPh]^{1-}$ **Бурденкова А.В.¹, Жданов А.П.², Жижин К.Ю.²***Студент, 2 курс бакалавриата*¹*Факультет Химии НИУ ВШЭ, Москва, Россия*²*Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия**E-mail: avburdenkova@edu.hse.ru*

Кластерные анионы бора представляют собой удобные платформы для создания бионеорганических систем различного строения, в том числе для получения препаратов для терапии злокачественных опухолей (БНЗТ). Особое внимание в химии кллозоборатов уделяется разработке методов направленной функционализации. Для создания эффективных препаратов необходимо введение в кластерный анион бора транспортных групп. В качестве подобных групп могут быть использованы аминокислоты и их производные.

Данная работа посвящена разработке новых методов синтеза N-борилированных аминокислот на основе реакций нуклеофильного замещения в анионе $[B_{12}H_{11}IPh]^{1-}$. В качестве нуклеофилов были использованы эфиры глицина и L-фенилаланина.



Для получения целевых соединений использовали двухстадийный метод синтеза. На первой стадии получали иодониевое производное кллозо-додекаборатного аниона, которое затем вводили в реакцию с соответствующими сложными эфирами аминокислот. Строение продуктов определяли методами мультитядерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения и ESI-масс-спектрометрии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

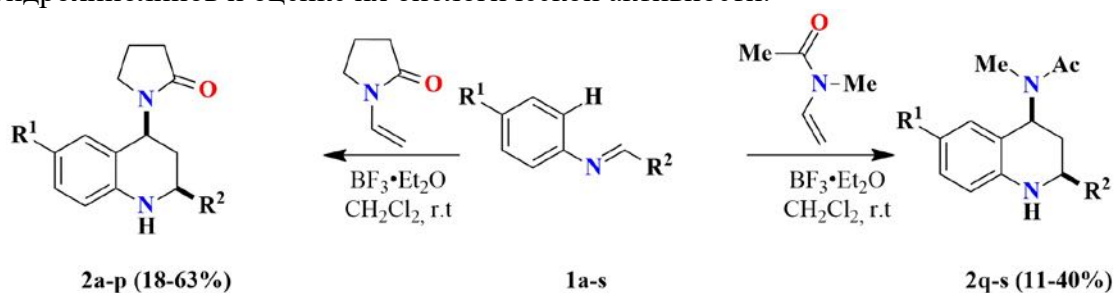
Синтез и биологическая активность 2-арил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов
Вальчук К.С.¹, Гасанов Р.Э.², Бунев А.С.², Зубков Ф.И.¹

Студент 4 курса бакалавриата

¹ *Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия*
² *Центр медицинской химии,*
Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
e-mail: karine.mur@bk.ru

Реакция Поварова позволяет получать в одну стадию разнообразно замещенные 1,2,3,4-тетрагидрохинолины [1,2]. На протяжении последнего полувека этот класс гетероциклов вызывают у биохимиков растущий интерес, так как среди производных гидрированного хинолина известно много лекарственных препаратов [3].

Настоящая работа посвящена синтезу ряда 2-арил-4-замещённых-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов и оценке их биологической активности.



	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	2j
R ¹	H	CF ₃	CF ₃	H	H	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃
R ²	2,4-Cl-Ph	4-Br-Ph	4-OMe-Ph	3-Cl-Ph	2-F-Ph	2-F-Ph	2,4-Cl-Ph	3,4,5-OMe-Ph	3-Br-Ph	3-F-Ph
	2k	2l	2m	2n	2o	2p	2q	2r	2s	
R ¹	CF ₃	CF ₃	CF ₃	H	H	F	CF ₃	CF ₃	OMe	
R ²	4-Me-Ph	2,3-OMe-Ph	3,4-OMe-Ph	3,4,5-OMe-Ph	3-F-Ph	2,3-OMe-Ph	2,4-Cl-Ph	4-Br-Ph	2,3-OMe-Ph	

Полученные по реакции Поварова тетрагидрохинолины 2 были протестированы на цитотоксичность в отношении клеток рака молочной железы (MDA-MB-231). В результате проведенных исследований было показано, что 4 соединения проявляют цитотоксическую активность в отношении этой клеточной линии (выделены заместители соединений, проявивших цитотоксическую активность). Наибольшую активность проявило 4-*N*-ацетильное производное 2г, показав эффективность выживаемости на уровне 11.3% при исследуемой концентрации 100 мкмоль/л. Следует отметить соединения 2а и 2j, проявившие эффективность 12.3 и 15.5 % выживаемости на исследуемой раковой линии.

Литература

[1]. Kouznetsov V.V. Recent synthetic developments in a powerful imino Diels–Alder reaction (Povarov reaction): application to the synthesis of N-polyheterocycles and related alkaloids. // *Tetrahedron*. – 2009. – Vol. 65. – P. 2721-2750.

[2]. Zubkov F. I., Zaitsev V. P., Peregudov A. S., Mikhailova N. M., Varlamov A. V. New synthetic approach to epoxyisoindolo[2,1-A]quinolones based on cycloaddition reactions of 2-furyl-substituted tetrahydroquinolines with maleic anhydride and acryloyl chloride. // *Russ. Chem. Bull.* - 2007, - Vol. 56, - P. 1063-1079.

[3]. Diaz G., Miranda I. L., Diaz M. A. N. Quinolines, Isoquinolines, Angustureine, and Congeneric Alkaloids — Occurrence, Chemistry, and Biological Activity. // *Phytochemicals*. - 2015, - P. 142.

**Алкилирование пиридина 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолами****Васильева Е.А.¹, Проскурина И.К.¹**

Студент, 1 курса магистратуры

¹ Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д. Ушинского, естественно-географический факультет, Ярославль, РоссияE-mail: elena.vasileva.1997.lena@mail.ru

Алкилирование различных субстратов 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолами приводит к получению структур, содержащих 1,2,4-оксадиазольный фрагмент. Известно, что производные 1,2,4-оксадиазолов входят в состав ряда лекарственных препаратов, обладающих различной фармакологической активностью [1]. В предыдущей работе [2] были представлены данные по алкилированию замещенных фенолов. Алкилирование пиридина теми же алкилаторами, что и в предыдущем исследовании, приведет к получению соединений, содержащих не только 1,2,4-оксадиазольный цикл, но и фрагмент пиридиния. Известно несколько лекарственных препаратов, содержащих в своем составе фрагмент пиридиния, которые обладают различной фармакологической активностью [3]. Поэтому целью данного исследования является алкилирование пиридина 5-(хлорметил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолами. Исследование проводили по следующей схеме (схема 1):

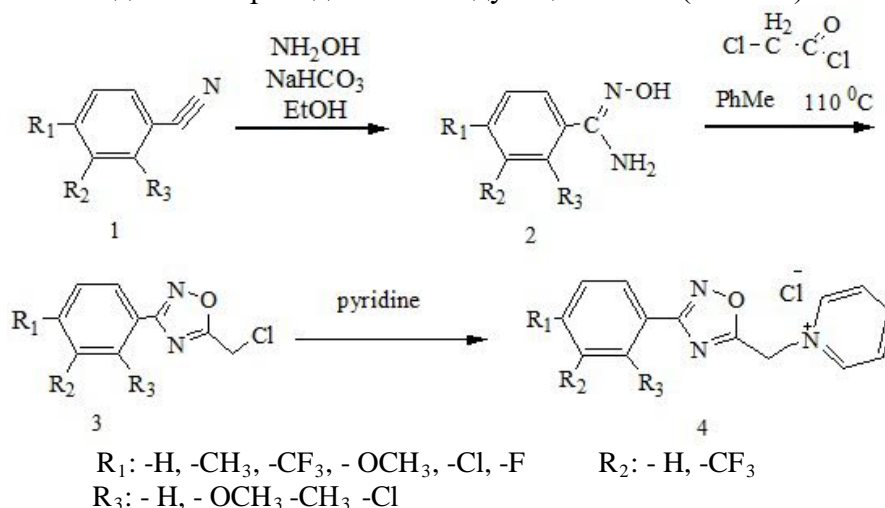


Схема 1. Схема синтеза замещенных хлоридов 1-(3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5-илметил)-пиридиния

Синтез амидоксимов **2** проводили по известной методике [4]. Синтез замещенных оксадиазолов **3** описан в работе [5]. Реакцию алкилирования проводили, варьируя соотношения пиридина и алкилатора **3**, температуру реакционной смеси, растворители; время реакции определяли с помощью ТСХ (элюент: толуол: ацетон: петролейный эфир 3:5:5). В результате проведенных исследований были определены следующие условия реакции: соотношение алкилатора и пиридина – 1: 6,5, температура – 20⁰С, время – 2 часа. В ходе работы было синтезировано 11 соединений с выходом 20-93%, структура и чистота которых были подтверждены методом ¹H ЯМР-спектроскопии.

Литература

1. Vaidya A. Synthesis and Biological Activities of Oxadiazole Derivatives: A Review/ Vaidya A., Jain S., Jain P.// Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, 2016. - V. 16.
2. Форостянко А.С., Васильева Е.А. Синтез эфиров, содержащих фрагмент 1,2,4-оксадиазола // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс]
3. Регистр лекарственных средств URL: <https://www.rlsnet.ru/> (дата обращения 26.12.2020)
4. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов / М.: Химия. 1972. – 448 с.
5. Dürüst Y. Synthesis and anti-protozoal activity of novel dihydropyrrolo[3,4-d][1,2,3]triazoles // European Journal of Medicinal Chemistry 2012, 48. p. 296-304





Профилирование пептидов, содержащихся в кожном секрете словенской лягушки *Rana temporaria*, при помощи масс-спектрометра с орбитальной ловушкой ионов
Васильева И.Д.

Аспирант 3-го года обучения

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

E-mail: idvasilieva@gmail.com

В настоящее время, благодаря своей экспрессности и работе с нано- и фемтомолярными концентрациями, масс-спектрометрическое секвенирование пептидов стало одним из основных инструментов определения первичной структуры белков [1]. Возможности масс-спектрометрического *de novo* секвенирования широко используются для проведения актуальных исследований, в частности, для изучения пептидов из кожного секрета амфибий – богатого объекта исследований и источника веществ с широкой биологической активностью: от антибактериальной до нейромедиаторной.

Целью настоящей работы явилось установление аминокислотных последовательностей пептидов, содержащихся в кожном секрете словенской лягушки *R. Temporaria*, полученном электростимуляцией спинных желез лягушки. Кожный секрет анализировали методом ВЭЖХ-МС/МС на приборе Orbitrap высокого разрешения. Для установления сиквенса фрагментацию инициировали методами CID, HCD и EthCD. Пептидный профиль лягушки оказался представлен семействами брадикининов, бревенинов и темпоринов. Всего было установлено 62 последовательности пептидов, из которых шесть были определены впервые.

Пять из шести новых пептидов относятся к классу темпоринов – пептидов с 13-17 аминокислотными звеньями, содержащих амидированный С-конец и обладающих активностью в отношении грамположительных бактерий [2]. Их структурные особенности позволили провести целевой поиск при помощи масс-хроматограмм. Для трех новых темпоринов, содержащих по 17 аминокислот, удалось частично идентифицировать в последовательности изомерные Leu/Pe.

Шестым новым пептидом оказался бревенин 1Тс, содержащий на С-конце «Rana box» - цикл, с дисульфидной связью за счет тиольных групп цистеинов. Для установления последовательности аминокислот в этом цикле была проведена дериватизация пептида двумя способами: восстанавливая, а затем алкилируя, или окисляя дисульфидную связь.

Используя метод двумерного картирования [3], можно предположить, что найденные нами новые пептиды будут обладать биологической активностью.

Литература

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: ТЕХНОСФЕРА. 2015.
2. Simmaco M, Mignogna G, Canofeni S, Miele R, Mangoni ML, Barra D. Temporins, antimicrobial peptides from the European red frog *Rana temporaria*. Eur J Biochem. 1996 Dec 15;242(3):788-92. doi: 10.1111/j.1432-1033.1996.0788r.x. PMID: 9022710.
3. Artemenko KA, Zubarev AR, Samgina TY, Lebedev AT, Savitski MM, Zubarev RA. Two dimensional mass mapping as a general method of data representation in comprehensive analysis of complex molecular mixtures. Anal Chem. 2009 May 15;81(10):3738-45. doi: 10.1021/ac802532j. PMID: 19382811.



Механизм и стереоселективность декарбоксилирующего элиминирования 3-арил-2,3-дибромпропановых кислот. Роль β-лактонов

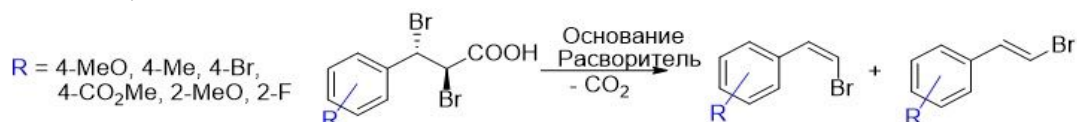
Везирова Э.Э.

магистрант 2 г/о

Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку,
химический факультет, Баку, Азербайджан

E-mail: elnara_yezirova@mail.ru

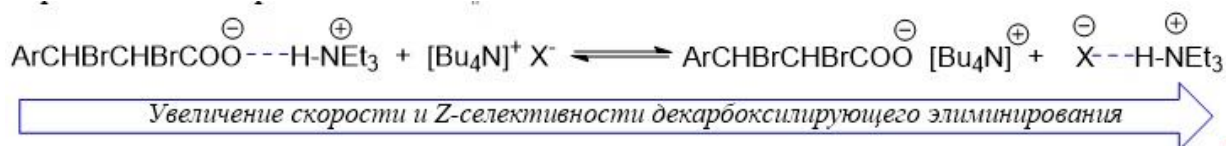
Декарбоксилирующее элиминирование является одним из основных методов селективного получения *Z*- и *E*-изомеров β-бромстиролов, используемых как исходные реагенты во многих реакциях кросс-сочетания [1], однако его механизм остаётся дискуссионным.



В работе использован подход, основанный на изучении эффектов среды: влияния воды, четвертичных аммонийных солей и их комбинации на скорость и стереоселективность реакции в ДМФА и ДМСО.

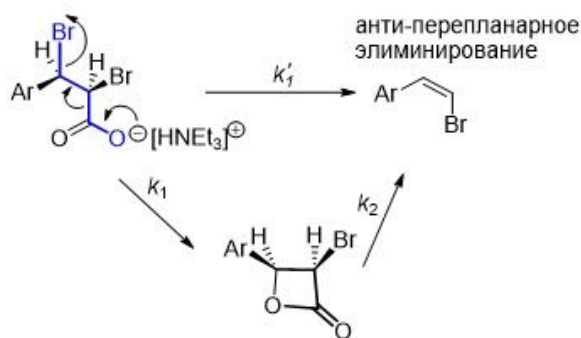
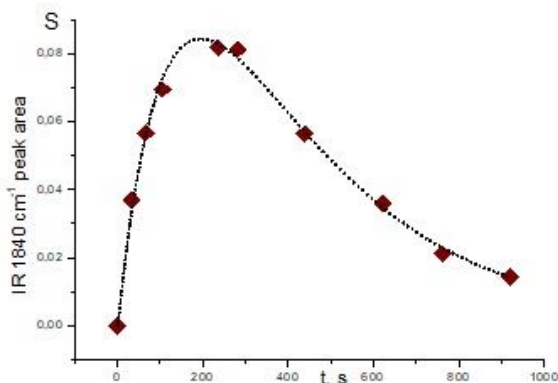
Обнаружено сильное влияние малых добавок воды на *Z*-селективность элиминирования, добавление даже 1% воды к ДМФА уже вдвое увеличивает долю *E*-изомера, а при 16% содержании воды основным продуктом становится *E*-изомер.

Все наблюдаемые эффекты можно объяснить конкуренцией согласованного (*E2*) и ионизационного (*E1*) механизмов элиминирования. Влияние солей $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ связано с изменением сольватации анионов: $[\text{X}]^-$ конкурирует с карбоксилат-анионом в образовании водородных связей.



С помощью ИК-мониторинга зафиксировано промежуточное образование β-лактонов, предполагаемых, но до сих пор не доказанных интермедиатов подобных процессов [2]. Изучение кинетики декарбоксилирования β-лактонов (рис.1), в том числе специально синтезированных *цис*- и *транс*-изомеров β-лактонов, позволяет ответить на вопрос об их месте на пути образования, как *Z*-, так и *E*-изомеров β-бромстиролов.

S- площадь пика β-лактона

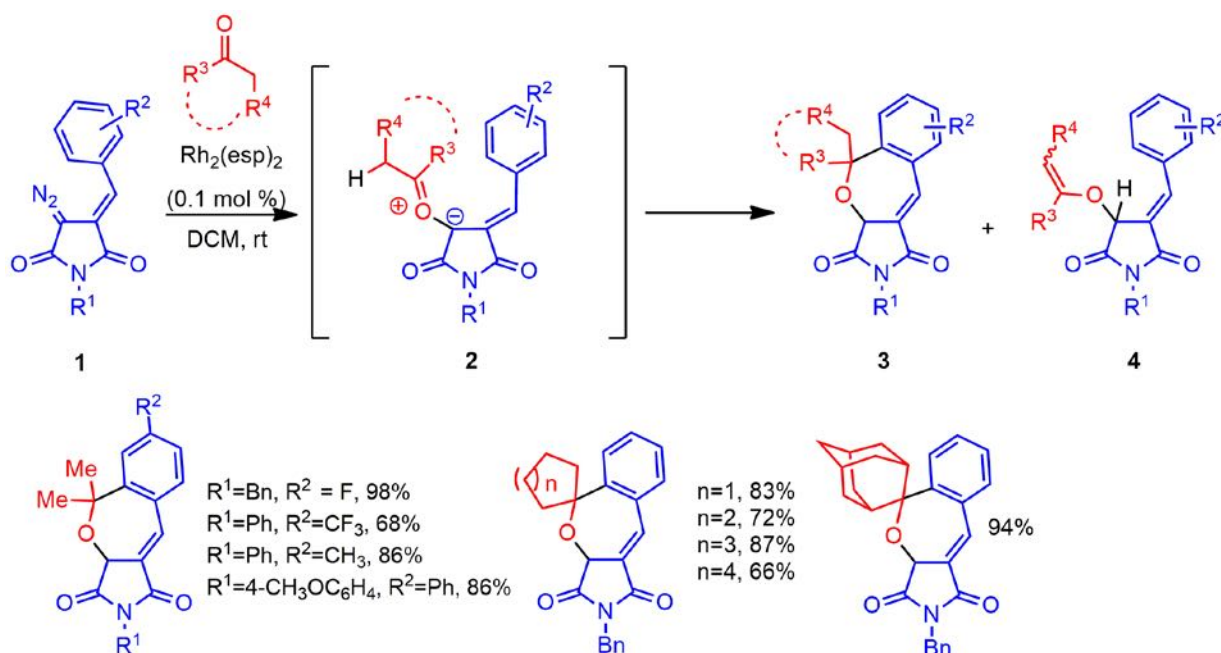


1. Kuang C. et al. // Tetrahedron. 2005. **61**, 4043.
2. Huang Y.L. et al. // Tetrahedron Lett., 2009. **50**, 1834.

[5+2] циклоприсоединение диазоарилденсукцинимидов к кетонам.**Синтез конденсированных оксепинов.*****Вепрева А.С., Кантин Г.П., Дарьин Д.В.****Студент, 3 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: nastya_vepreva15@mail.ru*

Недавно в нашей научной группе был предложен удобный метод синтеза диазоарилденсукцинимидов (**1**) [1a], химия которых до недавнего времени была практически не изучена. Также было показано, что соединения **1** способны вступать как в хорошо известные для диазо-субстратов реакции (XH внедрение [1b] и образование оксиранов из альдегидов [2]), так и в редкую для диазокарбонильных соединений реакцию формального внедрения связи C-O простых эфиров [1c].

В настоящей работе было рассмотрено взаимодействие диазоарилденсукцинимидов с кетонами при каталитическом разложении $Rh_2(esp)_2$. Основными продуктами в этой реакции являются конденсированные оксепины **3**, которые получают, вероятно, в результате циклизации первоначально образующегося илида **2** по ариленовому фрагменту. Все оксепины **3** были выделены с высокими выходами (68-98%), в отдельных случаях реакция сопровождалась образованием побочного продукта **4**.

**Литература**

1. a) Chupakhin, Evgeny & Kantin, Grigory & Dar'in, Dmitrii & Krasavin, Mikhail. Convenient preparation of (E)-3-arylidene-4-diazopyrrolidine-2,5-diones in array format. Mendeleev Commun., 2021, 31, 36, b) Chupakhin, E.; Gecht, M.; Ivanov, A.; Kantin, G.; Dar'in, D.; Krasavin, M. (E)-3-Arylidene-4-diazopyrrolidine-2,5-diones: preparation and use in RhII-catalyzed X-H insertion reactions towards novel, medically important Michael acceptors. Synthesis, 2020, published on-line, DOI: 10.1055/s-0040-1706556, c) Dar'in, D., Kantin, G., Bakulina, O., Inyutina, A., Chupakhin, E., & Krasavin, M. Spirocyclizations Involving Oxonium Ylides Derived from Cyclic α -Diazocarbonyl Compounds: An Entry into 6-Oxa-2-azaspiro[4.5]decane Scaffold., J. Org. Chem., 2020, 85(23), 15586.
2. Laha, D., & Bhat, R. G. Silver-Catalyzed Epoxidation of Aldehydes Using Donor-/Acceptor-type Vinyl Diazosuccinimides to Access Spiro-Pyrrolidinedioneoxiranes. Asian J. Org. Chem., 2020, 9, 918.

**Взаимодействие хитозана с оксалилуксусной кислотой и ее диметилловым эфиром**
Веретенникова Е.А.,¹ Пестов А.В.,² Паротькина Ю.А.,³ Братская С.Ю.³

Студент, 1 курс магистратуры

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

Екатеринбург, Россия

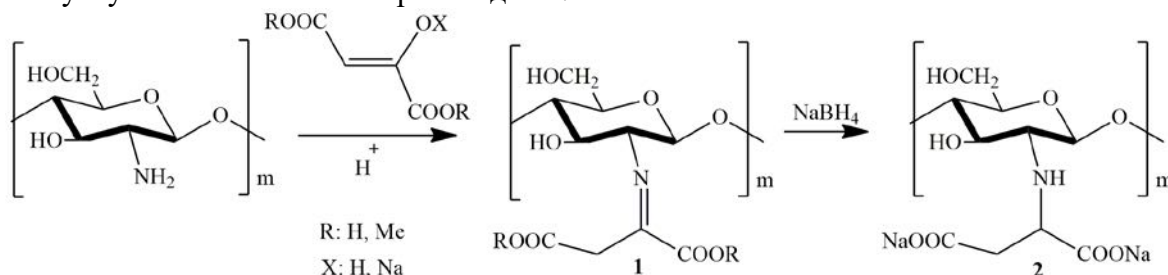
Институт химии ДВО РАН,

Владивосток, Россия

E-mail: lizaveret@yandex.ru

Хитозан и его производные в ряду природных полисахаридов обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к d- и f-металлам, что приводит к широкому спектру направлений использования данных материалов, например, в качестве сорбента [1]. Также данные полимерные соединения проявляют различную биологическую активность [2].

В настоящей работе предпринята попытка модифицирования хитозана с помощью оксалилуксусной кислоты и ее производных.



Синтез N-(1,2-дикарбоксиэтил)хитозана осуществляли по реакции нуклеофильного присоединения-отщепления хитозана к оксалилуксусной кислоте или к ее диметилловому эфиру в виде Na-енолята с последующим восстановлением продукта **1** боргидридом натрия. Экспериментально установлено влияние температуры, мольного соотношения реагентов и концентрации полимера на степень функционализации. При функционализации хитозана температура практически не влияет на величину модифицирования, поэтому получение производных достаточно проводить при комнатной температуре. Использование избытка соляной кислоты в значительной мере протонирует аминогруппы хитозана, что уменьшает степень функционализации по сравнению с использованием ее эквивалентного количества. Использование уксусной кислоты, как слабой, приводящей к меньшей степени протонирования аминогрупп хитозана, вместо соляной не обеспечивает высокой степени функционализации. Увеличение мольного избытка кетокислоты по отношению к хитозану увеличивает степень функционализации. Она варьируется в диапазоне от 30 до 52% при соотношении хитозан : оксалилуксусная кислота 1:1 в присутствии соляной кислоты. При соотношении 1 : 2 степень функционализации повышается до 88%. Полученные данные о растворимости продуктов свидетельствуют о протекании побочной реакции сшивки хитозана путем его ацилирования сложноэфирными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-70252.

Литература

1. Братская С. Ю., Пестов А. В. Хелатирующие производные хитозана. Владивосток: Дальнаука. 2016. – 232 с.
2. Kurakula M., Raghavendra N. N. Prospection of recent chitosan biomedical trends: Evidence from patent analysis (2009-2020) // Int. J. Biol. Macromol., 165 (2020) 1924-1938.





Реакция Николаса в синтезе гетероциклов среднего размера и макрогетероциклов.

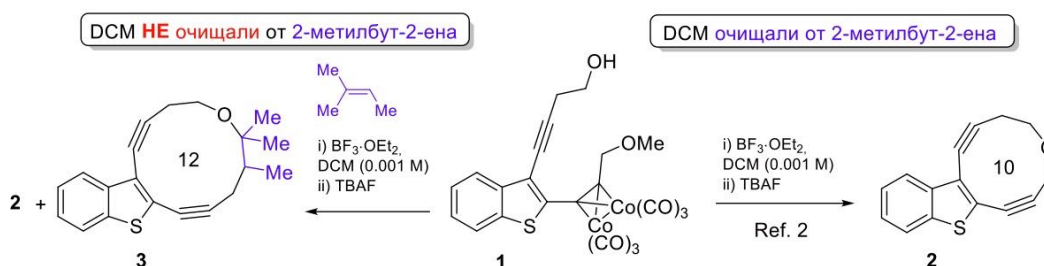
Видякина А. А., Ляпунова А. Г., Данилкина Н. А.

Санкт-Петербургский государственный университет,

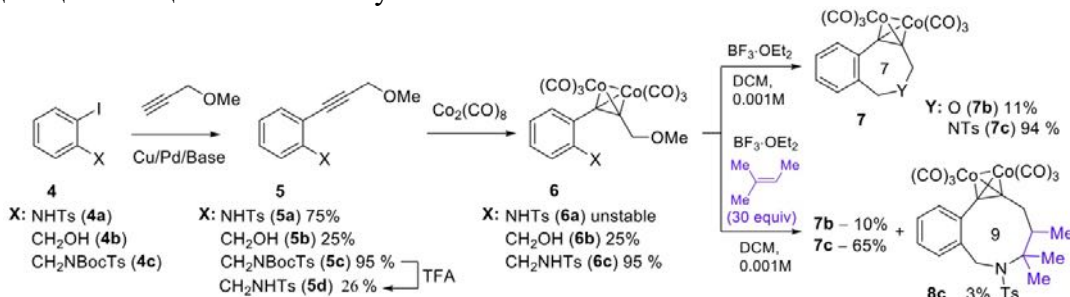
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vidyakina.aleksandra@mail.ru

Реакция Николаса – взаимодействие Со-стабилизированных пропаргильных карбкатионов с нуклеофилами, находит широкое применение в органическом синтезе.[1] Ранее в нашей группе была показана возможность использования циклизации по Николасу в синтезе 10-членных оксаендиринов.[2] При получении оксацикла **2** нами было обнаружено, что при недостаточной степени очистки растворителя – дихлорметана, от стабилизатора – 2-метил-бут-2-ена, наблюдается образование побочного продукта циклизации **3** – 12-членного оксацикла со встроенным алкеновым фрагментом.



Цель данной работы заключалась в проверке возможности использования циклизации по Николасу для построения бензаннелированных 7-, 8- и 9-членных гетероциклических алкинов, в том числе, при включении в цикл алкенового фрагмента на стадии циклизации по Николасу.



Для этого были получены Со-комплексы **6a–c**. Со-комплекс **6a** оказался нестабильным соединением ввиду стерических факторов. Циклизация Со-комплексов **6b,c** в отсутствие алкена при действии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ протекала с образованием 7-членных циклов **6b,c**. Выход в случае N-циклизации был существенно выше, чем для O-циклизации. При проведении реакции Николаса в присутствии алкена, его встраивание в цикл с образованием **8c** было зафиксировано лишь для NTs комплекса **6c**.

Возможность расширения ряда доступных бензо- и гетероцикл-аннелированных азациклогептинов и оптимизация условий для получения азациклононинов за счет встраивания алкенов на стадии циклизации по Николасу изучаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (20-03-00117) с использованием оборудования РЦ СПбГУ (Магнитно-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Рентгенодифракционные методы исследования).

Литература

1. Teobald, B. J. *Tetrahedron* **2002**, 58 (21), 4133–4170.
2. Lyapunova, A. G.; Danilkina, N. A.; Khlebnikov, A. F.; Köberle, B.; Bräse, S.; Balova, I. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, No. 28, 4842–4851.



Синтез новых функционализированных имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]триазинов и пути их направленной трансформации в основных средах

Виноградов Д.Б., Измestьев А.Н.

Аспирант 1 з/о

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

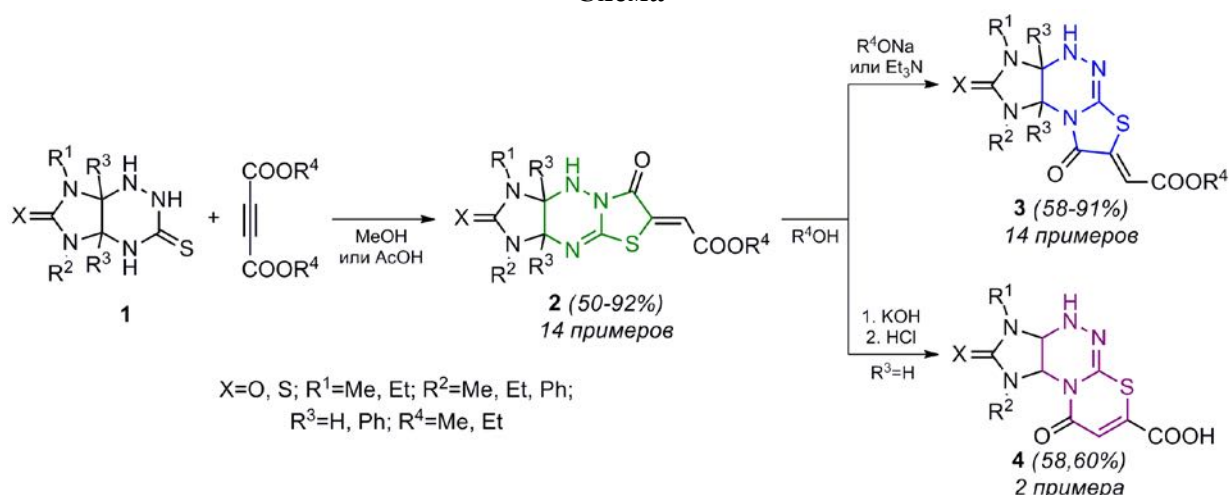
E-mail: vinogradovdima14@gmail.com

Среди разнообразных перегруппировок в органической химии важную роль играют скелетные преобразования гетероциклических систем [1], которые могут рассматриваться как простой и эффективный подход к формированию более сложных или труднодоступных гетероциклических соединений.

Оригинальными объектами для изучения подобных превращений являются имидазотриазины [2], содержащие нуклеофильные центры различной природы и легко модифицируемые под действием электрофильных реагентов.

Подготовленная для доклада работа посвящена разработке методов синтеза разнообразных гетероциклических соединений на основе последовательно проводимых стадий конденсации имидазотриазин **1** с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты и дальнейших трансформаций полученных циклоаддуктов **2** в основных средах (схема).

Схема



В ходе исследования найдены условия региоселективного образования функционализированных имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]триазинов **2**, имеющих линейное строение. Данные соединения оказались способны к двум типам перестройки гетероциклической системы, протекающим в ходе тандемных основно-катализируемых процессов раскрытия тиазолидинового цикла и последующей рециклизации.

Так, перегруппировка полученных соединений **2** в региоизомерные эфиры **3** протекала при кипячении исходных соединений в соответствующих спиртах в присутствии небольших добавок алкоголятов натрия либо эквивалентных количеств триэтиламина. Длительное же кипячение структур **2** в метаноле в присутствии избытка KOH сопровождалось не только гидролизом сложноэфирной группы, но и расширением пятичленного тиазолидинового цикла до шестичленного кольца. Выделенные после подкисления реакционных масс кислоты **4** явились первым примером синтеза новой гетероциклической системы — имидазо[4,5-*e*][1,3]тиазино[2,3-*c*][1,2,4]триазина.

Литература

1. El Ashry, E. S., El Kilany, Y., Rashed, N., Assafir, H. Dimroth rearrangement: translocation of heteroatoms in heterocyclic rings and its role in ring transformations of heterocycles // *Advances in heterocyclic chemistry*. 1999, №75. p. 79–165.
2. Sigachev, A. S., Kravchenko, A. N., Belyakov, P. A., Lebedev, O. V., Makhova, N. N. α -Ureidoalkylation of thiosemicarbazide and aminoguanidine. *Russian chemical bulletin*. // 2006, №55(5). p. 865-872.

Перегруппировка производных тиогликольбурилов в синтезе имидазотиазолов

Виноградова Е. Е.

Аспирант 1 з/о

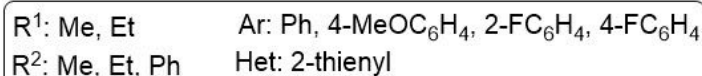
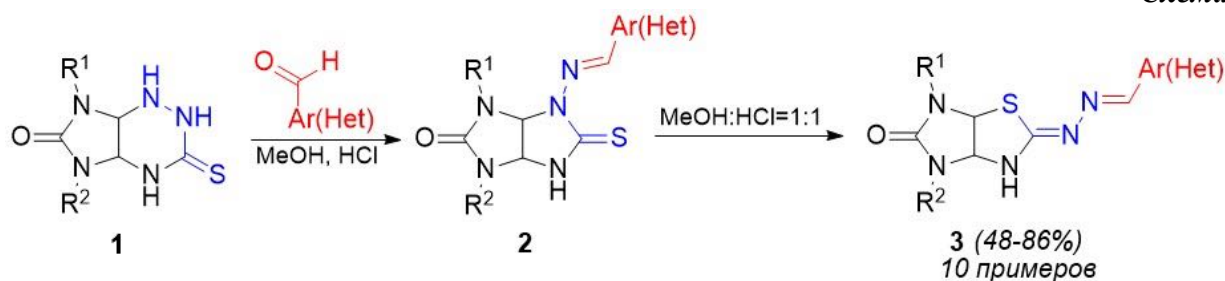
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: vinogradova.ekaterina.97@mail.ru

Соединения, содержащие в своем составе фрагмент тиазол-5-она, обладают разнообразной биологической активностью, среди которых противоопухолевая, противовирусная, антибактериальная и другие [1].

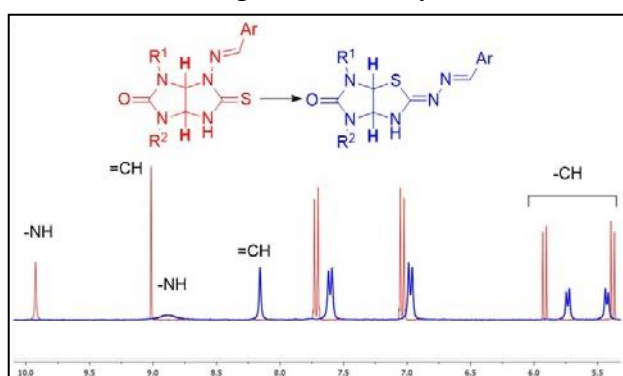
Ввиду вышесказанного, особый интерес представляет синтез соединений, имеющих подобный фрагмент. Однако разработанные стратегии на данный момент основываются на последовательном получении тиазолового цикла и его дальнейшей функционализации, тогда как получение полигетероциклических соединений посредством внутри- или межмолекулярных перегруппировок встречается в литературе достаточно редко. В ходе настоящего исследования впервые были получены производные имидазо[4,5-*d*]тиазол-5-онов **3**, используя перегруппировку Димрота (схема).

Схема



Были подобраны оптимальные условия для получения как арильных, так и гетероарильных производных имидазо[4,5-*d*]тиазол-5-онов **3**, которые заключались в перемешивании при комнатной температуре исходных имидазо[4,5-*d*]имидазол-2-онов **2** в избытке концентрированной HCl в течение 2 часов. Таким образом, были получены ранее не описанные соединения **3** с хорошими выходами.

Для идентификации полученных соединений были использованы данные ЯМР-



спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Хотя очевидно, что набор сигналов в ¹H ЯМР спектре исходных имидазо[4,5-*d*]имидазол-2-онов и полученных соединений должен быть одинаков, отмечены явные различия, а именно, как представлено на спектре, сигналы протонов -CH, =CH, -NH групп в продуктах перегруппировки смещены в более сильное поле.

Также стоит отметить, что синтезированные производные имидазо[4,5-*d*]тиазол-5-онов представляют интерес не только в качестве потенциальных биологически активных соединений, но и обладают большим синтетическим потенциалом в построении поликонденсированных гетероциклических систем.

Литература

1. Газиева Г.А. Измestьев А.Н. Оксоиндолиниленпроизводные тиазолидин-4-онов: методы синтеза и биологическая активность // Химия гетероциклических соединений. 2014. - № 11. - С. 1649-1662.



Иницируемая видимым светом реакция арилгалогенидов с тиолатами калия

Волков А.А.

Аспирант 1 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

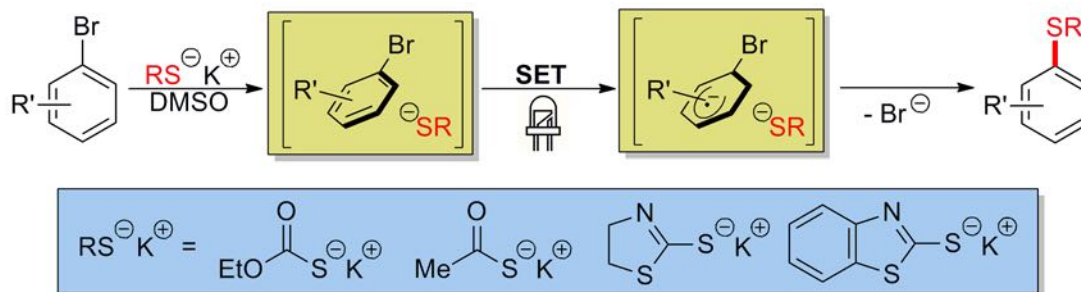
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: volkov.aa@mail.ru

Ароматические серосодержащие соединения представляют собой привилегированный структурный класс соединений, представители которого обладают различными видами физиологической активности, используются при создании органических материалов и полимеров. Арилтиолы также нашли широкое применение в органическом синтезе в качестве строительных блоков.

Современные синтетические подходы к арилтиолам основаны на использовании реакций, катализируемых переходными металлами. Несмотря на свою высокую эффективность, эти методы ограничено применимы в промышленных и биомедицинских целях, что связано с жесткими реакционными условиями и высокой токсичностью катализаторов на основе переходных металлов. Таким образом, актуальной задачей является поиск новых методов синтеза арилтиолов без использования переходных металлов.

Мы разработали новый подход к производным арилтиолов, основанный на реакции арилгалогенидов с этилксантогенатом калия, иницируемой видимым светом. Процесс реализуется при комнатной температуре, последующий гидролиз ксантогенатного фрагмента приводит к арилтиолам. Метод применим к родственным S-нуклеофилам различного строения. Мы предполагаем, что при воздействии видимого света первоначально образующийся донорно-акцепторный комплекс претерпевает внутрисистемный одноэлектронный перенос, приводящий к образованию радикальных интермедиатов, рекомбинация которых служит ключевой стадией образования новой связи C-S.



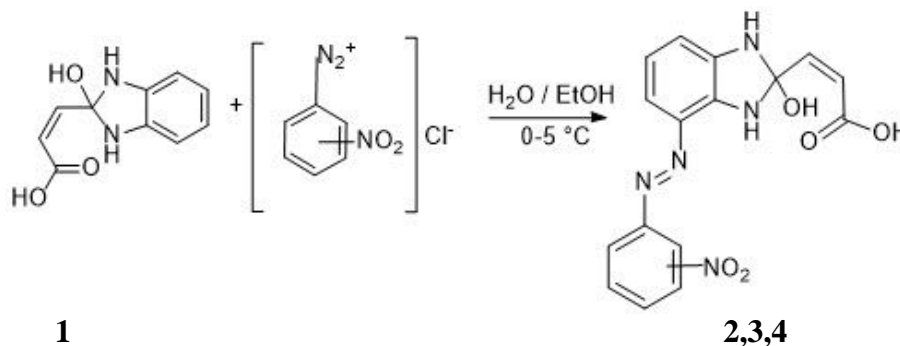
Бензоимидазолакриловые кислоты в реакции азосочетания**Волкова А.В.¹, Гринёв В.С.^{1,2}**

магистр 2 курса

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии Саратов, Россия²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, РоссияE-mail: grinev@ibppm.ru

Диазосоединения в органической химии занимают огромное место. Соли аренидазония, вследствие устойчивости, доступности, химической активности широко используются для перехода к различным типам ароматических соединений, в синтезе азокрасителей, химико-фармацевтических препаратов. В связи с этим, большой интерес для химиков представляют реакции азосочетания с использованием в качестве азокомпонент гетероциклических [1] соединений обладающих выраженной биологической активностью. Ранее [2] нами исследованы реакции взаимодействия малеинового ангидрида с 1,2-фенилендиамином при нагревания в среде апротонного растворителя. В мягких условиях наблюдалось образование 3-(2-гидрокси-2,3-дигидро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил) акриловой кислоты. Вышеописанные соединения представляют интерес, так как в структуре содержится активированный ароматический фрагмент, амино- и карбоксильные группы.

В данной работе изучено химическое поведение (Z)-3-(2-гидрокси-2,3-дигидро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил) акриловой кислоты в реакциях электрофильного замещения, на примере азосочетания с солями орто-, пара-, мета-нитрофенилдиазония. Реакции проводились при эквимольном соотношении исходных реагентов в водно-спиртовом растворе.



Полученные азосоединения 2-4 по результатам ЯМР ¹H, ¹³C, HSQC и гомоядерной корреляции ¹H-¹H TOCSY были охарактеризованы, как (Z)-3-(2-гидрокси-4-(4-нитрофенил)дiazенил)-2,3-дигидро-1H-бензо[d]имидазол-2-им) акриловые кислоты представляющие собой вещества ярко-красного цвета.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 19-73-00218.

Литература

1. Гринёв В.С., Линькова Е.И., Васильченко Д.С., Егорова А.Ю. Кристаллическая структура, особенности упаковки и анализ поверхностей Хиршфельда 3a-(n-толил)-3,3a-дигидробензо[d]пирроло[2,1-b]тиазол-1(2H)-она 2019. // Журнала структурной химии. – 2019. – Т. 60. - №. 10. – С. 1753
2. Гринёв В.С., Волкова А.В., Линькова Е.И., Егорова А.Ю. Взаимодействие малеинового ангидрида с 1,2-фенилендиамином в различных условиях // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.-2019.- Т. 19, вып. 2.- С. 133-137.

© Волкова А.В., Гринёв В.С. 2021

Полифункциональные комплексы олова с антиоксидантным фрагментом.**Синтез и физиологическая активность****Воробьев М.А., Антоненко Т.А.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mstislav.vorobev@chemistry.msu.ru

Оловоорганические соединения обладают противоопухолевыми свойствами [1]. Механизмы антипролиферативной активности соединений олова основаны на способности атома Sn связываться с SH-группами белков и промотировать окислительный стресс. Снижение нежелательной неспецифической токсичности по отношению к здоровым клеткам возможно за счёт введения в структуру молекулы фрагмента 2,6-ди-*трет*-бутилфенола – миметика природного антиоксиданта витамина Е.

Целью данной работы являлся синтез, определение структуры и изучение биологической активности полифункциональных комплексов олова с основанием Шиффа (N-3',5'-ди-*трет*-бутил-4'-гидроксибензил)иминометилфенол), содержащим фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола как антиоксиданта. Синтезированы новые комплексы олова **1-3** (Рис. 1). Получены монокристаллы соединений **3** и **L¹**, структуры которых изучены методом РСА. Установлено, что координационным полиэдром в соединении **3** является октаэдр, а лиганд образует связь с атомом Sn за счет наличия атома О (Рис. 2).

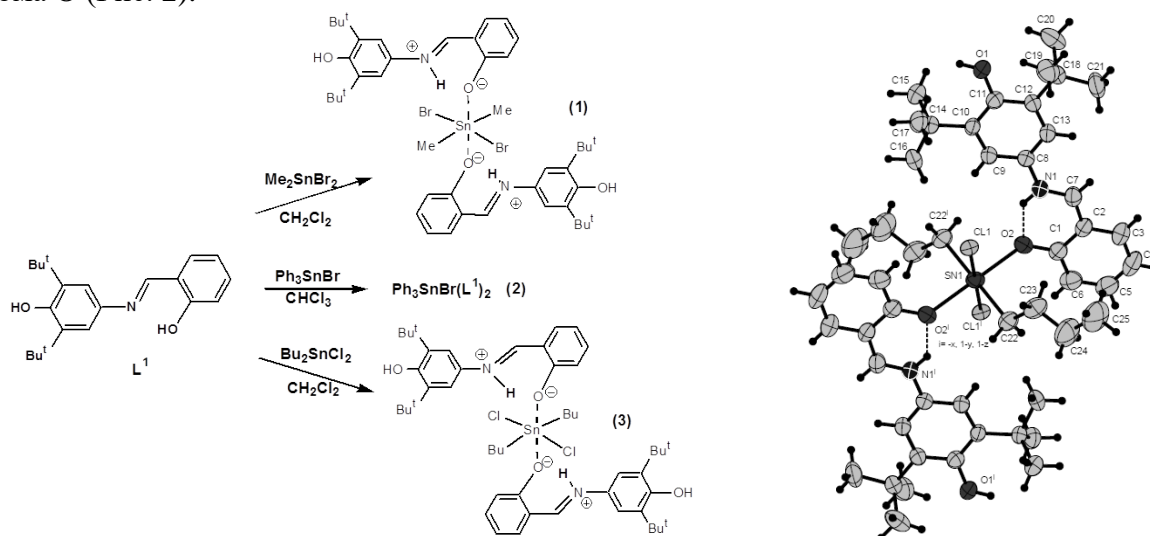


Рис. 1. Схема получения комплексов **1-3**. Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **3**.

Антиоксидантная активность соединений **1-3** исследована с помощью тестов CUPRAC и DPPH. Показано, что комплексы Sn более активны, чем исходный лиганд **L¹** и стандарт - *тролокс*. Цитотоксичность **1-3** исследована на клеточных линиях рака толстой кишки HCT-116 и аденокарциномы молочной железы человека MCF-7 в МТТ-тесте. Установлено, что токсичность комплекса **3** в 300 раз превышает таковую для лиганда (IC_{50} , = 58 (**3**) и 0.2 (**L¹**) μ М для HCT-116), а цитотоксичность комплекса **2** лежит в наномолярном диапазоне, что свидетельствует о критической роли оловоорганического фрагмента в механизме действия полифункциональных соединений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-03-00471), РНФ (19-13-0084).

Литература

1. Antonenko, T.A., Shpakovsky, D.B., Vorobyov, M.A., Gracheva, Yu A., Kharitonashvili, E.V., Dubova, L.G., Shevtsova, E.F., Tafenko, V.A., Aslanov, L.A., Iksanova, A.G., Shtyrlin, Yu G., Milaeva, E.R. Antioxidative vs cytotoxic activities of organotin complexes bearing 2,6-di-*tert*-butylphenol moieties // Applied Organometallic Chemistry. 2018, 32. p. e4381.

Фотохимический синтез производного [2.2]метацicloфана из супрамолекулярного комплекса бискраунсодержащего 1,3-дистирилбензола с диаммониоэтаном

Ворожцов А.П.¹, Медведько А.В.^{2,3}, Мартыанов Т.П.^{3,4}

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

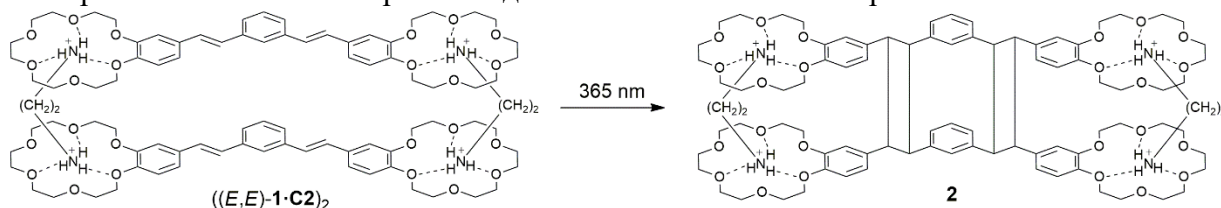
³Центр фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

⁴Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: artem2001qaz@gmail.com

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

Целью данной работы является получение краунсодержащего [2.2]метацicloфана **2** с использованием реакции [2+2]фотоциклоприсоединения. Было показано, что фотолиз исходного бискраунсодержащего 1,3-дистирилбензола не приводит к получению целевого продукта, а идёт по пути образования продуктов фотоизомеризации и электроциклизации. Для предорганизации реагирующих молекул и уменьшения стерических затруднений было предложено использование метода катион-индуцированной самосборки, что в результате позволило осуществить синтез **2** с выходом 82% без использования дорогостоящих или высокотоксичных реагентов. Синтез осуществлен путем облучения биспсевдосэндвичевого комплекса бискраунсодержащего 1,3-дистирилбензола с диаммониоэтаном состава 2:2 ((E,E)-**1**·C2)₂ светом с $\lambda = 365$ нм в ацетонитриле. Также в ходе работы была определена структура стереоизомеров, образующихся в ходе реакции: был проведен квантово-химический расчет геометрии и спектров ЯМР стереоизомеров модельного циклофана, а затем проведено соотнесение спектров ЯМР фотолизата и рассчитанных спектров, которое показало наличие в фотолизате трех симметричных изомеров с *rcctt*-конфигурацией циклобутановых колец, которые отличаются расположением краунэфирных групп относительно циклобутановых связей. В настоящее время ведётся подбор оптимального квантово-химического базиса для расчета спектров ЯМР изомеров **2** путём соотнесения спектров, рассчитанных с использованием различных базисов, с экспериментальными спектрами соединений из тестового набора.



Примечание. Авторы выражают благодарность научному руководителю чл.-корр. РАН Громову Сергею Пантелеймоновичу.

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

Литература

1. Hassan Z., Spuling E., Knoll D.M., Lahann J., Bräse S. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 6947-6963.

Синтетическая модификация пептидно-нуклеиновых кислот для борьбы с коронавирусными инфекциями

Ворона С.В., Новикова Д.С.

Научный сотрудник

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

E-mail: s.vorona@bk.ru

В последние годы сфера разработки препаратов, направленных на ДНК и РНК, активно развивается. В частности, в базе данных клинических испытаний (<https://clinicaltrials.gov/>) содержится информация о более чем 180 испытаниях «antisense» препаратов в терапии различных заболеваний от иммунных до онкологических. С другой стороны, вирусным заболеваниям посвящено только 14 исследований, и нет ни одного по запросам «influenza» или «pneumonia». Мы предположили, что использование высокоселективных пептидно-нуклеиновых кислот (ПНК) будет актуально для борьбы с коронавирусной инфекцией, т.к. на основе ПНК уже созданы антисмысловые агенты для борьбы с онкологическими и генетическими заболеваниями (например, препарат Спинраза для лечения спинальной мышечной атрофии).

ПНК являются синтетическими аналогами ДНК, в которых фосфодиэфирный остов заменен повторяющимися звеньями N-(2-аминоэтил) глицина, к которому пуриновые и пиримидиновые основания присоединены через линкер (рис. 1):

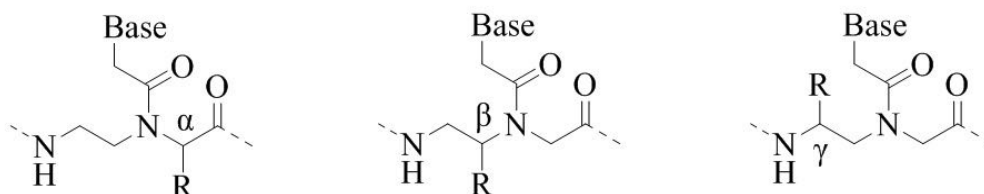


Рисунок 1. α -, β -, γ -Пептидно-нуклеиновые кислоты

Однако применение ПНК в качестве противовирусных лекарственных препаратов затрудняется их ограниченной биодоступностью. Для решения данной проблемы проводят ряд модификаций ПНК. В зависимости от заряда заместителя свойства ПНК существенно изменяются, так наличие катионного альфа-аминометилена, альфа-лизина или гуанидина в основной цепи ПНК улучшает мембранотропность и повышает стабильность дуплексов с участием ПНК. Незаряженные фрагменты улучшают такие свойств ПНК, как склонность к агрегации, селективность и сродство к нуклеиновым кислотам [1]. Нашей задачей является получение библиотеки ПНК с вариациями по заместителям и структуре полимерной цепи. Получение ПНК основывается на стандартах твердофазного пептидного синтеза с применением защитных групп для блокирования 5'-концевой первичной алифатической аминогруппы мономеров ПНК (-Вос, -Fmoc, и -ММТ) [2].

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым учёным и аспирантам СП-3092.2021.4.

Литература

1. Rownicki W., Miskiewicz M. Antibacterial Peptide Nucleic Acids - Facts and Perspectives // J. Molecules. 2020, 25(3), p. 1–22.
2. Анцыпович С.М. Пептидно-нуклеиновые кислоты: структура, свойства, применение, стратегии и практика химического синтеза // Успехи химии. 2002, 71(1), с. 81-96.



Синтез и реакционная способность N-(2-гидроксиэтил)имидазолов в реакции переэтерификации эфиров и полиэфиров акриловой кислоты

Габов И.С.,^{1,2} Русинов Г.Л.,² Пестов А.В.^{1,2}

Студент, 1 курс магистратуры

¹ Уральский федеральный университет,

Екатеринбург, Россия

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

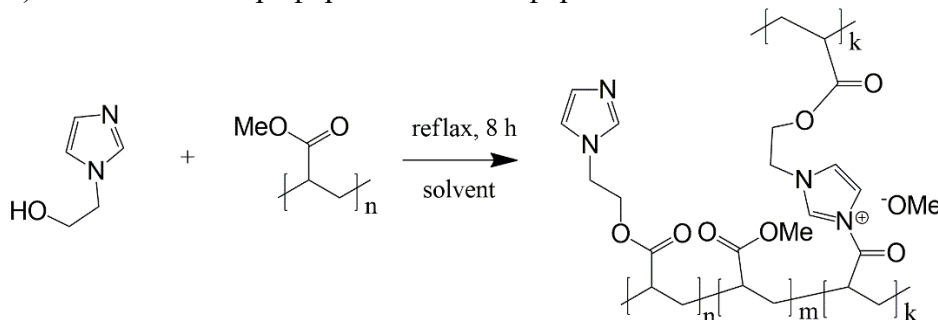
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivan.s.gabov@gmail.com

N-алкилимидазолы являются востребованными реагентами в органическом синтезе. Они могут быть использованы для получения ионных жидкостей [1], как отвердители эпоксидных смол, в синтезе координационных соединений.

Целью данной работы является получение N-(2-гидроксиэтил)имидазола, N-(2-гидроксиэтил)-2-метилимидазола и N-(2-гидроксиэтил)бензимидазола и изучение их реакционной способности в реакции переэтерификации алкил- и полиалкилакрилатов.

N-(2-гидроксиэтил)имидазолы получали путём взаимодействия соответствующих имидазолов с этиленкарбонатом в толуоле [2]. Взаимодействие N-(2-гидроксиэтил)имидазолов с алкилкарилатами проводили без растворителя в присутствии алкоксида натрия в качестве основания. Переэтерификацию полиалкилакрилатов осуществляли путём кипячения смеси полиалкилакрилата и N-(2-гидроксиэтил)имидазола в хлороформе и диметилформамиде в течение 8 ч.



Очистку полученных полимеров проводили путём промывания их дистиллированной водой и сушкой при 100 °С. Как следует из полученных данных, степень переэтерификации увеличивается в ряду N-(2-гидроксиэтил)имидазол < N-(2-гидроксиэтил)-2-метилимидазол < N-(2-гидроксиэтил)бензимидазол, а так же в условиях проведения реакции протекает сшивка цепей полимера путём кватернизации имидазольного кольца метоксикарбонильной группой. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК-Фурье и ЯМР ¹H спектроскопии.

Таким образом, была разработана препаративная методика получения сополимеров алкилакрилатов с 2-(N-имидазолил)этилакрилатом, 2-(N-(2-метилимидазолил))этилакрилатом и 2-(N-бензимидазолил)этилакрилатом.

Литература

1. Sun X., Deng W., Chen H, Han H, Taylor J. M., Wan C, Xu G. A Metal-Organic Framework Impregnated with a Binary Ionic Liquid for Safe Proton Conduction above 100 °C // Chemistry - A European Journal. 2017, №23(6), p. 1248–1252. doi:10.1002/chem.201605215
2. Габов И. С., Хамидуллина Л. А., Пузырев И. С., Ежикова М. А., Кодесс М. И., Пестов А. В. Диалкил- и алкиленкарбонаты в реакции N-алкилирования имидазолов // Журн. орг. химии, 2020, №56(12), с. 1852-1861. doi 10.31857/S0514749220120058



**ККСА-моделирование новой группы анальгетиков на основе каннабиноидов***Галкина Д.А., Левицкая О.В., Морозова М.А.**Магистр, 2 курс**Российский университет дружбы народов,**кафедра фармацевтической и токсикологической химии медицинского института**Москва, Россия**E-mail: skretti@hotmail.com*

В последние годы FDA и EMA разрабатывают и регистрируют новые лекарственные препараты на основе экстрактов каннабиса. Известна анальгезирующая эффективность каннабиноидов, не обладающих психоактивностью. Ряд препаратов этого класса используют для лечения тяжелых форм детской эпилепсии [1,2], а также в качестве антиэметиков у ВИЧ-инфицированных и онкологических пациентов, проходящих курсы химиотерапии. В связи с запретом применения каких-либо препаратов каннабиса их исследования на территории России не проводятся. В этих условиях расчет количественных корреляций структура-свойство субстанций (ККСА-QSAR) оказался незаменимым инструментом для прогнозирования биологической активности каннабиноидов [3].

ККСА-исследования применили для поиска корреляций растительных и синтетических каннабиноидов в сравнении с их синтетическими аналогами-анальгетиками ненаркотической природы. Топологические индексы Балабана и Винера продемонстрировали взаимно-однозначные соответствия с липофильностью ($\lg P$), константами связывания с каннабиноидными (CB1 и CB2) и иными рецепторами в организме, а также с полулетальными дозами LD50 (мышь, per os). Оба индекса проявили достаточную дискриминирующую способность в отношении трех групп субстанций: ненаркотические анальгетики, психоактивные и их непсихоактивные аналоги занимают строго индивидуальные области на построенных диаграммах. Это позволяет прогнозировать различные физико-химические и терапевтические свойства субстанций, доступ к которым в настоящее время ограничен или невозможен.

Принимая во внимание успешное продвижение анальгетиков класса каннабиноидов на мировом фармацевтическом рынке, полученные результаты открывают возможность прогнозирования терапевтических индексов, зон терапевтической безопасности и терапевтических доз будущих фармацевтических субстанций. Эти задачи облегчаются в связи с возможностью использования системы Spirotox-test, позволяющей установить взаимосвязь между равновесным параметром (LD₅₀) и фармакокинетической характеристикой ($E_{\text{акт}}$, Аррениусовская кинетика) [4].

Таким образом, проведенные исследования с использованием математического моделирования позволили создать библиотеку данных и определить позиции анальгетиков разных химических и фармакологических классов в системе их терапевтического применения.

Список литературы

1. Argenziano M., Tortora C., Bellini G. et al. The Endocannabinoid System in Pediatric Inflammatory and Immune Diseases // Int. J. Mol. Sci. 2019. 20(23). 5875. doi:10.3390/ijms20235875.
2. Meccariello R. Endocannabinoid System in Health and Disease: Current Situation and Future Perspectives // Int. J. Mol. Sci. 2020. 21(10) 3549. doi:org10.3390/ijms21103549.
3. Dearden J.C. In silico prediction of drug toxicity // Journal of Computer-aided Molecular Design. 2003. 17 (2–4). 119–27. doi:10.1023/A:1025361621494.
4. Goncharuk V.V., Syroeshkin A.V., Zlatskiy I.A. et al. Quasichemical Description of the Cell Death Kinetics of Cellular Biosensor Spirostomum Ambigua for Testing the Biological Activity of Aqueous Solutions // Journal of Water Chemistry and Technology. 2017. 39(2). 96–101.





Амфифильные ННС- производные каликс[4]арена, содержащие азидные/алкинильные фрагменты, как перспективные молекулы в металлокомплексном катализе

Гарипова Р.И.¹, Бурилов В.А.¹, Богданов И.М.¹, Миронова Д.А.¹, Султанова Э.Д.¹, Соловьёва С.Е.², Антипин И.С.^{1,2}

Аспирант, 3 курс

¹ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

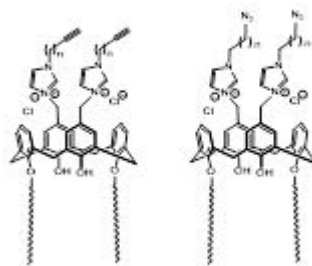
²ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: aukhadieva.ramilya@yandex.ru

Реакции кросс-сочетания позволяют генерировать связи С-С в довольно мягких условиях [1]. Использование N-гетероциклических лигандов в тандеме с переходными металлами имеет большое значение в катализе реакций этого типа. Азотсодержащие гетероциклические карбены обладают рядом преимуществ: высокая устойчивость к влаге, воздуху, термическая стабильность связи углерод-металл.

Объединение макроциклической платформы с N-гетероциклическими лигандами позволит увеличить потенциал применения комплексов переходных металлов, полученных на их основе. Возможность селективно модифицировать как верхний, так и нижний обод макроцикла азидными/ алкинильными группами позволит синтезировать триазольные полимерные частицы с контролируемой морфологией [2].

В данной работе представлена методика синтеза каликсаренов с азидными/алкинильными фрагментами для дальнейшего получения полимерных триазолсодержащих металлокомплексов.



Литература

1. Valente, C. The development of bulky palladium NHC- complexes for the most-challenging cross-coupling reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, p. 3314 – 3332.
2. Boring E. Catalytic aerobic oxidation of 2-chloroethyl ethyl sulfide, a mustard simulant, under ambient conditions Effect of solvents, ligands, and transition metals on reactivity // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001, 176, p. 49–63.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00095.





Синтез 2(1-метилциклоалкил)-4-метилфенолов Гасымова Ф.И.¹, Агамалиев З.З.¹, Астафьев Е.И.²

Аспирант

¹Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,
Баку, Азербайджан

²Филиал Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова, Баку,
Азербайджан

E-mail: fatimahuseynova89@gmail.com

Алкилфенолы широко применяются в качестве промежуточных продуктов для синтеза антиоксидантов, присадок, стабилизаторов и др. химических добавок к полиолефинам, синтетическим каучукам, маслам и топливам [1, 2].

В работе приведены результаты исследования реакции циклоалкилирования *n*-крезола 1-метилциклопентеном (1-МЦП) и 1-метилциклогексеном (1-МЦГ) с применением в качестве катализатора цеолита-У, пропитанного ортофосфорной кислотой.

Для получения 2(1-метилциклоалкил)-4-метилфенолов использованы свежеперегранный *n*-крезол, 1-метилциклопентен (МЦП) с $T_{\text{кип.}} = 74-75^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4347$, $\rho_4^{20} = 0.7782$, чистотой 98% и 1-метилциклогексен (МЦГ) с $T_{\text{кип.}} = 110-111^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4500$, $\rho_4^{20} = 0.8200$, чистотой 99.8%.

Катализатор готовили по известной методике [3].

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход 2(1-метилциклоалкил)-4-метилфенолов, изучали влияние температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения *n*-крезола к 1-метилциклоалкену и количества катализатора на выход и состав продуктов реакции.

Температуру реакции варьировали от 70 до 130°C, продолжительность - от 2 до 6 ч, мольное соотношение *n*-крезола к 1-метилциклоалкену от 2:1 до 1:2 моль/моль, количество катализатора - от 5 до 15% мас (в расчете на сырье).

Найдены оптимальные условия получения 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенола [I]: температура реакции 115°C, продолжительность опыта 4 ч, мольное соотношение *n*-крезол: 1-МЦГ=1:1, количество катализатора - 10% в расчете на взятый *n*-крезол; выход целевого продукта 82.4% (от теор.), селективность - 95.7% по целевому продукту.

Аналогичные результаты получены и для 2(1-метилциклопентил)-4-метилфенола [II] при оптимальном режиме, выход целевого продукта составляет 78.6% от теории, селективность - 93.0% по целевому продукту.

Хроматографические исследования показали, что 2(1-метилциклогексил)-4-метилфенол имеет чистоту 99.4%, а 2(1-метилциклопентил)-4-метилфенол - 98.7%.

Определены физико-химические характеристики 2(1-метилциклоалкил)-4-метилфенолов: [I]: $T_{\text{кип.}} = 167-170^\circ\text{C}$ (1333 Па); $T_{\text{пл.}} = 45^\circ\text{C}$; м.м. 204. [II]: $T_{\text{кип.}} = 141-143^\circ\text{C}$ (1333 Па); $T_{\text{пл.}} = 32^\circ\text{C}$; м.м. 190.

Литература

1. Селезнева И.Е., Левин А.Я., Трофилова Г.Л. Новая сверхщелочная алкилфенольная присадка к моторным маслам // Химия и технология топлив и масел. 2009, №4. с. 10-12.
2. Зиятдинова Г.К., Будников К.К. Природные фенольные антиоксиданты // Успехи химии. 2015, Т.84. №8. с. 1258-1276.
3. Mirzoyev V.H., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Bagirzade R.Z., Majidov E.A. Selective catalytic alkylation of cycloalkylation of phenol with alkyl- and alkenylcyclohexenes // Processes of petrochemistry and oil refining. 2017. Vol.18. №4. p. 341-350.



Новые имидазолиевые производные тиакаликс[4]арена и ННС-комплексы d-металлов на их основе: синтез и изучение каталитической активности

Гафиатуллин Б.Х.¹, Султанова Э.Д.¹, Миронова Д.А.¹, В.А.Бурилов¹,
Соловьёва С.Е.², Антипин И.С.^{1,2}

Аспирант, 3 год обучения

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт имени А.М.Бутлерова, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: bul1212@yandex.ru

Амфифильные катализаторы, способные сольбилизовать субстраты и проводить традиционные органические реакции в водных растворах, привлекает большое внимание исследователей. Перспективной платформой для создания таких самоорганизующихся каталитических наносистем является тиакаликс[4]ареновый макроцикл и его производные. Молекулы (тия)каликсаренов могут быть легко модифицированы различными функциональными группами, что позволяет синтезировать комбинированные предорганизованные амфифильные структуры, которые в свою очередь могут формировать различные функциональные наносистемы, применяемые в мицеллярном катализе.

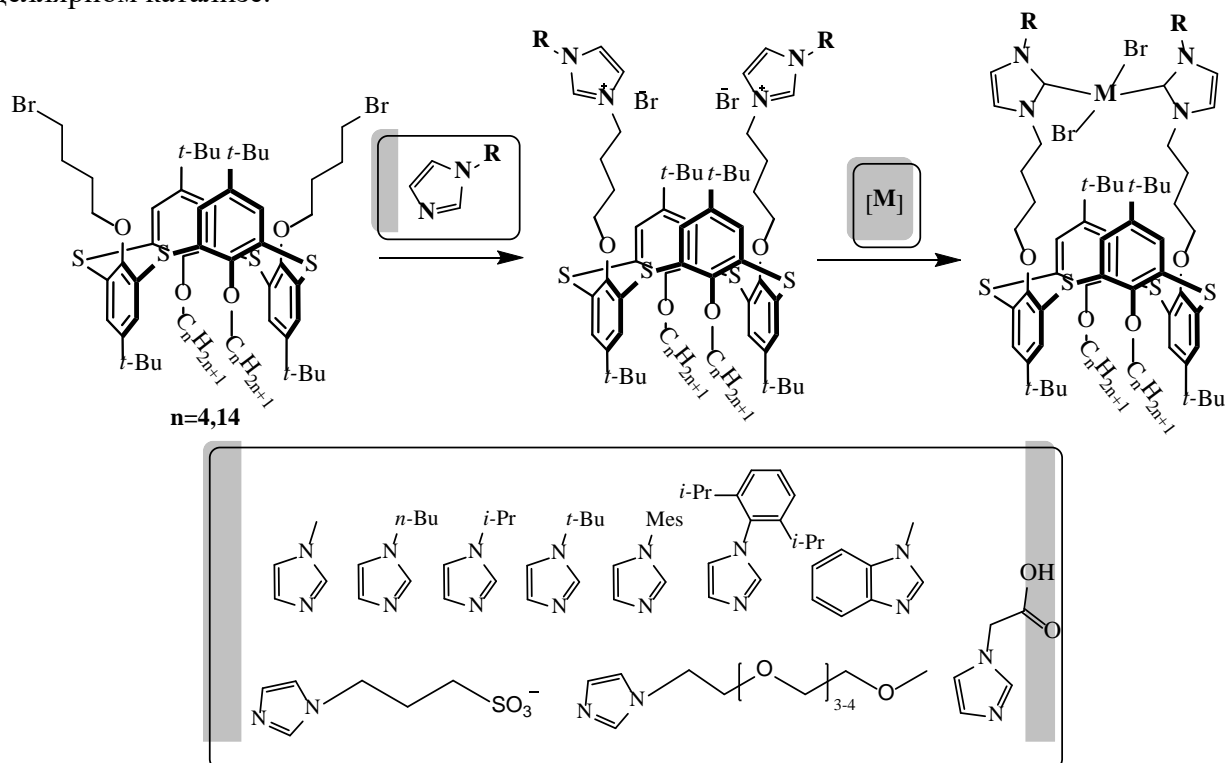


Рисунок 1. Схема синтеза амфифильных ННС-комплексов переходных металлов на основе тиакаликс[4]ареновой платформы.

В результате данной работы был предложен подход к синтезу новых комплексов переходных металлов на основе имидазолиевых производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*. Комплексы показали высокую каталитическую активность и селективность в реакциях кросс-сочетания, а также в реакции восстановления.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-73-10033

Эффект строения азина на его взаимодействие с 4-бром- и 4-иод-5-нитрофталонитрилами

Гейль К.К., Байков С.В.

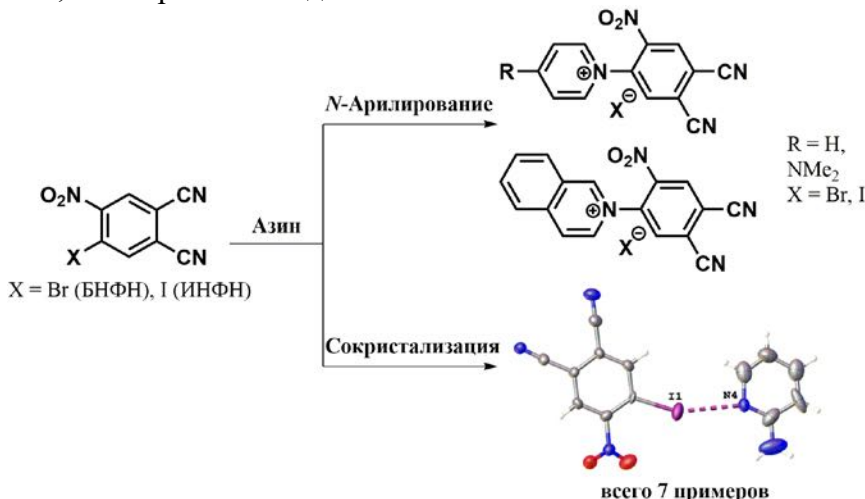
Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kirillgeyl@outlook.com

В материаловедении гетероциклы азинового ряда широко используются как акцепторы галогенной связи для получения супрамолекулярных функциональных систем методами инженерии кристаллов [1–2]. В большинстве случаев в качестве второго компонента – доноров галогенной связи – используются фторированные галогенарены. Однако ранее нашей группой было показано, что 4-бром- и 4-иод-5-нитрофталонитрилы (БНФН и ИНФН соответственно) также способны образовывать супрамолекулярные ассоциаты посредством галогенных связей [3,4].

В настоящей работе показано, что результат взаимодействия БНФН и ИНФН с азинами определяется строением последнего. Азины, не содержащие заместителей у атома азота (например, пиридин или изохинолин) вступают в реакцию *N*-ариллирования, давая соответствующие азиниевые соли. С другой стороны, азины со стерически малодоступным атомом азота (например, 2-аминопиридин, хинолин) образуют сокристаллизаты, в которых наблюдаются галогенные связи $X \cdots N$.



Литература

1. Meazza, L.; Foster, J. A.; Fucke, K.; Metrangolo, P.; Resnati, G.; Steed, J. W. Halogen-bonding-triggered supramolecular gel formation // *Nat. Chem.* 2013, №5, p. 42–47.
2. Bai, L.; Bose, P.; Gao, Q.; Li, Y.; Ganguly, R.; Zhao, Y. Halogen-Assisted Piezochromic Supramolecular Assemblies for Versatile Haptic Memory // *J. Am. Chem. Soc.* 2017, №139, p. 436–441.
3. Ivanov, D. M.; Baykov, S. V.; Novikov, A. S.; Romanenko, G.; Bokach, N. A.; Evarestov, R. A.; Kukushkin, V. Y. Noncovalent Sulfoxide–Nitrile Coupling Involving Four-Center Heteroleptic Dipole–Dipole Interactions between the Sulfinyl and Nitrile Groups // *Cryst. Growth Des.* 2020, №20, p. 3417–3428.
4. Baykov, S. V.; Filimonov, S. I.; Rozhkov, A. V.; Novikov, A. S.; Ananyev, I. V.; Ivanov, D. M.; Kukushkin, V. Y. Reverse Sandwich Structures from Interplay between Lone Pair– π -Hole Atom-Directed $C \cdots dz^2[M]$ and Halogen Bond Interactions // *Cryst. Growth Des.* 2020, №20, p. 995–1008.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 20-73-00038). Также авторы благодарят РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» научного парка СПбГУ за проведение физико-химических исследований.

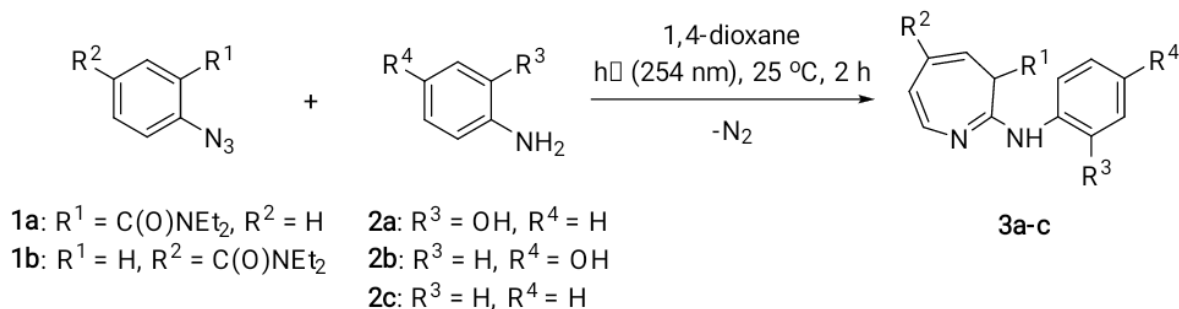
**Фотоиницируемый синтез 2-аминозамещённых 3Н-азепинов****Гиричева М.А., Покровская А.В.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,
химический факультет, Нижний Новгород, РоссияE-mail: m.a.giricheva@gmail.com

Амидины активно используются в химии материалов и органическом синтезе, а также имеют большое значение для фармацевтической химии. Например, бензамидин (простейший ариламидин) является специфическим ингибитором трипсина и родственных сериновых протеаз; его производные действуют как противомикробные и противопаразитарные средства и уже более пятидесяти лет используются для лечения различных заболеваний, включая пневмоцистную пневмонию, устойчивый к производным пентавалентной сурьмы лейшманиоз и африканский трипаносомоз человека [1]. Одним из методов получения полуциклических амидинов является реакция нуклеофильного присоединения аминов к 1,2-дидегидроазепину – продукту фотохимических превращений ароматических азидов. Образующиеся при этом 2-аминозамещённые азепины являются ключевым структурным элементом широкого спектра фармацевтически активных субстанций [2].

Фотоиницированной реакцией амида азидобензойной кислоты **1** (**a** – N,N-диэтилового амида 2-азидобензойной кислоты и **b** – N,N-диэтилового амида 4-азидобензойной кислоты) с нуклеофилом **2** (**a** – 2-аминофенол, **b** – 4-аминофенол, **c** – анилин) получены соответствующие им 3Н-азепины **3** (**a** – N,N-диэтил-2-((2-гидроксифенил)амино)-3Н-азепин-3-карбоксамид, **b** – N,N-диэтил-2-((2-гидроксифенил)амино)-3Н-азепин-5-карбоксамид, **c** – N,N-диэтил-2-фениламино-3Н-азепин-5-карбоксамид). Продукты **3** выделены методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси петролейного эфира и этилацетата и охарактеризованы методами масс-, ИК-, ЯМР-спектроскопии.



Количество продукта **3** зависит от растворителя, используемого при проведении синтеза. Наибольший выход наблюдался для проведения реакции в безводном диоксане. Замена диоксана на нуклеофильные растворители или повышение концентрации воды в реакционной смеси приводила к снижению селективности процесса. Нагревание реакционной смеси в течение 1,5 часов при 70⁰С не приводит ни к увеличению выхода продуктов **3a-c**, ни к их разложению, что говорит о термической устойчивости синтезированных амидинов.

Литература

1. Korbadi, B. L.; Lee, S. - H. Bull. Korean Chem. Soc. 2013, 34, 1266 – 1268
2. Sharif S. A. I. et al. Synthesis of 5-Amino-2, 5-dihydro-1 H-benzo[b]azepines Using a One-Pot Multibond Forming Process //The Journal of organic chemistry. – 2016. – Т. 81. – №. 15. – С. 6697-6706.





Синтез и свойства 1,3-дизамещенных мочевины, содержащих полициклические фрагменты: 1-(4-изобутилфенил)этил)-3R-мочевины

Гладких Б.П.

Аспирант 4-го года

Дьяченко В.С.

Инженер

Волгоградский Государственный Технический Университет,

Волгоград, Россия

E-mail: gladkih-boris@mail.ru

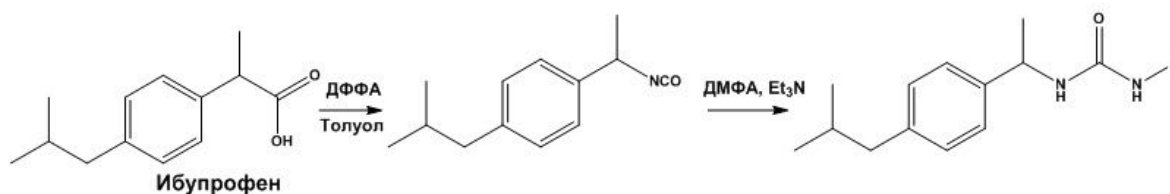
В последние годы перспективной мишенью для лечения невропатической боли у человека и млекопитающих является растворимая эпоксидгидролаза (sEH, К.Ф. 3.3.2.10). sEH участвует в метаболизме эпоксиэйкозатриеновых кислот до соответствующих вицинальных диолов в результате реакции с молекулой воды. Данные кислоты являются недолговечными и быстро превращаются в соответствующие менее активные дигидроксикислоты.

Некоторые эйкозаноиды являются плохими субстратами для растворимой эпоксидгидролазы sEH. Они лучше метаболизируются под действием фермента – циклооксигеназы (COX). Циклооксигеназа – фермент участвующий в превращении арахидоновой кислоты в простагландин H₂. Одним из наиболее известных ингибиторов циклооксигеназ является ибупрофен.

Ибупрофен – нестероидный противовоспалительный препарат (НПВН), использующийся, в основном, для лечения воспаления и лихорадочных состояний.

Нами был осуществлен синтез мочевины, содержащих в своей структуре фрагмент молекулы ибупрофена (схема 1). Предположительно, синтезированные соединения могут являться мультитаргетными препаратами, то есть проявлять ингибирующую активность не только в отношении растворимой эпоксидгидролазы sEH, но и подавлять действие фермента - циклооксигеназы. Мультитаргетность является актуальным направлением современной медицинской химии.

Схема 1.



Полученные соединения, содержащие в своей структуре ибупрофеновый фрагмент, являются усовершенствованными анальгетиками, которые вероятно будут проявлять противовоспалительную активность ввиду ингибирования не только растворимой эпоксидгидролазы, но и циклооксигеназы.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.х.н., проф. Бутову Г.М

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10002).





Карбоксилатные комплексы олова(IV) для комбинированной химио- и фотодинамической терапии

Голодная В.В., Тихонов С.И., Демчук Н.Ю., Грин М.А.

Студент, 2 курс магистратуры

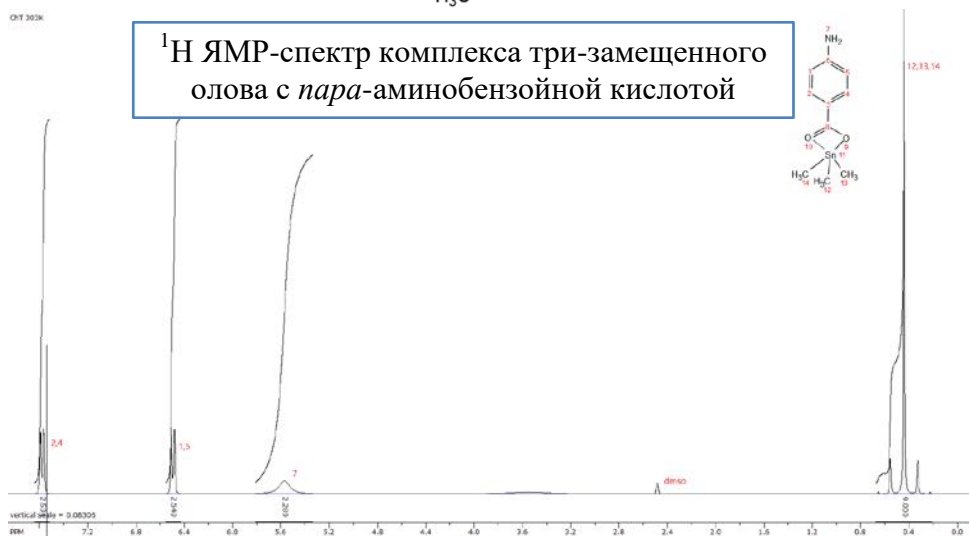
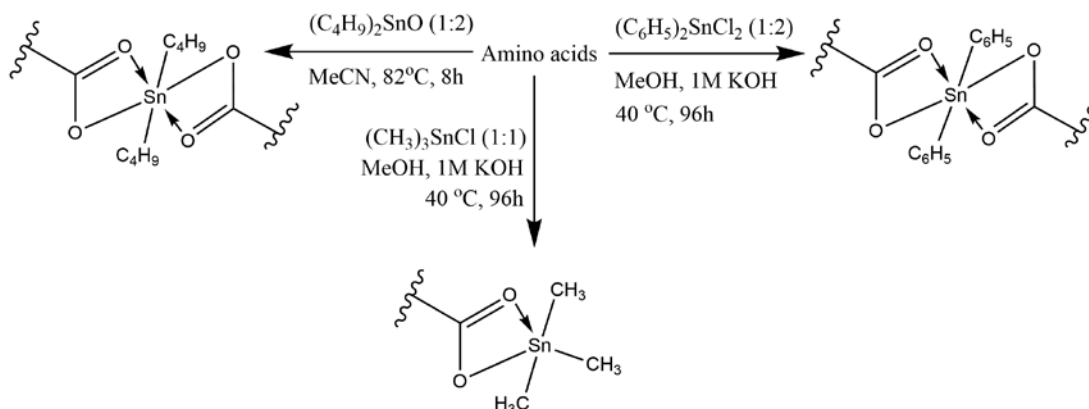
МИРЭА - Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий, Москва, Россия

E-mail: sonea_g@mail.ru

Оловоорганические соединения (ООС) являются потенциальными агентами для комбинированной терапии, совмещающей химиотерапию и ФДТ. ООС приводят к нарушению функций важных макромолекул (ДНК, белков) и энергетического обмена в митохондриях, взаимодействуют с клеточными мембранами, увеличивая концентрацию Ca^{2+} в цитоплазме. Данные соединения проявляют высокую антипролиферативную активность в отношении большого числа различных раковых клеток ввиду отсутствия резистентности к ним, при этом их токсичность значительно ниже используемых препаратов на основе металлокомплексов.

В данной работе была разработана методика получения комплексов ди- и три-замещенного олова(IV) на основе таких аминокислот, как лизин и *para*-аминобензойная кислоты, для дальнейшей конъюгации с фотосенсибилизаторами (ФС). Синтез подобных соединений основан на создании связей между алкил-производным олова и карбоксильной группой аминокислоты.

Структура полученных соединений была подтверждена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии. На ИК - спектрах были обнаружены характерные частоты колебаний связей O-Sn и C-Sn, на масс-спектрах – требуемые молекулярные ионы с учетом сигналов изотопов олова.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00302

Разработка подхода к синтезу трициклического производного 1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана

Голубева Е.А., Лавров М.И.

Студент, 5 курс специалитета

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

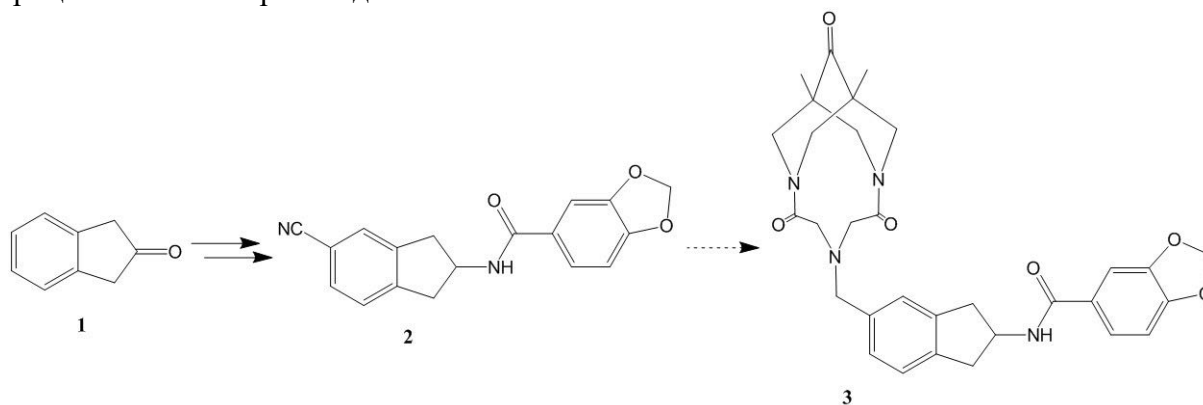
E-mail: elena.a.golubeva@gmail.com

Одна из важнейших задач современной органической химии заключается в синтезе новых соединений с заданной физиологической активностью.

Весьма перспективным направлением в данной области является создание новых нейропротекторных препаратов. Основной биологической мишенью таких препаратов служит глутаматергическая система — главная возбуждающая медиаторная система мозга млекопитающих. Наиболее интересным классом физиологически активных соединений среди активаторов глутаматергической системы являются аллостерические модуляторы AMPA-рецептора, получившие название “ампакины”. Соединения такого рода принимают активное участие в регуляции процессов формирования памяти и восстановления нервных клеток. Данные особенности позволяют рассматривать их как основу для создания лекарственных препаратов для борьбы с нейродегенеративными расстройствами различного генеза.

Ранее было показано, что вещества на основе производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана проявляют высокую активность по отношению к глутаматергической системе [1,2]. В связи с этим весьма актуальны синтез и исследование соединений этого класса.

В настоящей работе представлен подход к синтезу нового трициклического производного 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана, исходя из инданона-2 (соединение 1). Получено соединение 2, являющееся важным интермедиатом в синтезе целевого трициклического производного 3.



Литература

1. Lavrov M.I. et al. Novel positive allosteric modulator of AMPA-receptors based on tricyclic scaffold // *Mendeleev Commun.* 2018, №28. p. 311–313.
2. Lavrov M.I. et al. Tricyclic derivatives of bispidine as AMPA receptor allosteric modulators // *Mendeleev Commun.* 2019, №29. p. 619–621.

Домино-реакции 2-имидазолинов и электронодефицитных алкинов**Голубенкова А.С.**

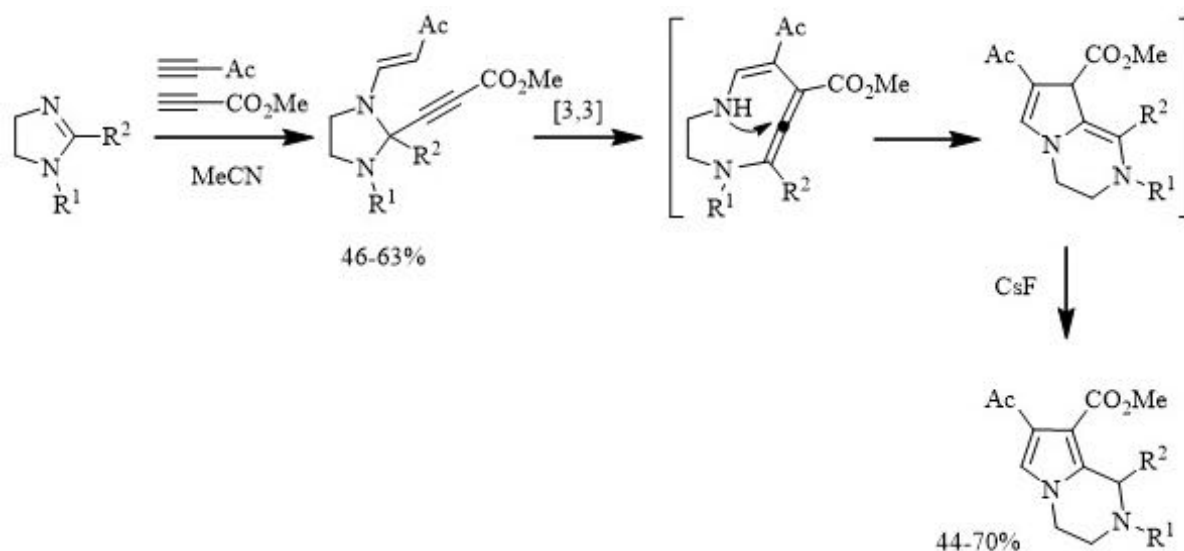
Аспирант, 1 год обучения

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: aleksandra.golubenkova@mail.ru

Азотсодержащие соединения, такие как 1,2,3,4-тетрагидропирроло[1,2-а]пиазины, остаются важнейшим источником для поиска новых физиологически активных веществ. В частности, производные пирроло[1,2-а]пиазина проявляют нейрорепрессивные свойства и, таким образом, синтез этих гетероциклических систем привлекает большое внимание ученых.

Настоящая работа раскрывает наши последние результаты, касающиеся трехкомпонентной реакции 2-имидазолинов и электронодефицитных терминальных алкинов с образованием тетразамещенных имидазолидинов, которые могут претерпевать дальнейшие превращения. В качестве удобного исходного материала мы рассматриваем 1,2-дизамещенные 2-имидазолины, которые можно легко получить новыми препаративными методами, открытыми в последнее время.



Полученные тетразамещенные имидазолидины имеют аминоэфирный фрагмент, циклический аминальный фрагмент и электронодефицитную тройную связь, такой концентрированный набор реакционных центров позволяет рассчитывать на высокий синтетический потенциал данных соединений. Это может быть интересно как для исследования механизма протекающих реакций, так и для синтеза, направленного на расширение молекулярного разнообразия. Оказалось, что при нагревании имидазолидины могут подвергаться [3,3]-сигматропной перегруппировке с образованием 9-членного аллена с последующим внутримолекулярным нуклеофильным присоединением по алленовому фрагменту с образованием бициклической системы. Полученное бициклическое производное способно к последующей ароматизации в пирроло[1,2-а]пиазин в присутствии основания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00502 а)



Синтез и солюбилизация окта- и гексадека-хлорзамещенных фталоцианинов лантанидов

Горбунова Е.А.¹, Степанова Д.А.¹
аспирант 3г/о

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: lena.kuzmina94@gmail.com

Фталоцианины - соединения структурно родственные природным порфиринам. Основными преимуществами фталоцианинов по сравнению с порфиринами являются: высокие коэффициенты экстинкции, термическая и фотохимическая стабильности. Благодаря введению электроноакцепторных заместителей возрастает устойчивость фталоцианинов к окислению, по сравнению с алкил-, алкокси- и незамещенными аналогами.

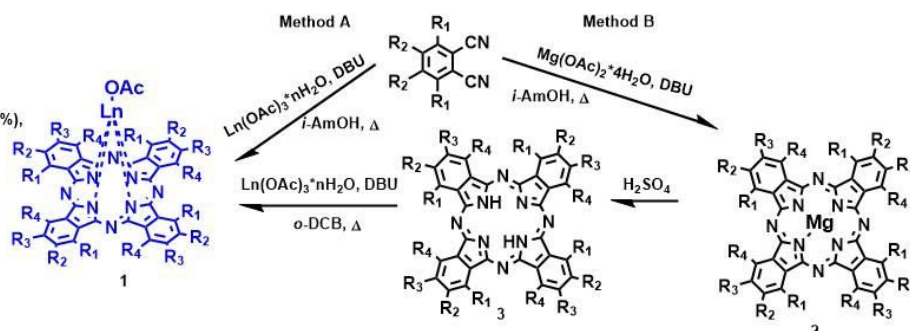
Галоген-замещенные фталоцианины лантанидов являются перспективными фотосенсибилизаторами, так как за счёт эффекта тяжёлого атома они способны к эффективной генерации синглетного кислорода и устойчивы к фотодеградации за счёт электроноакцепторных групп. Для получения целевых комплексов использовали два подхода: темплатный синтез из тетра- и дихлор-фталоцианинов и синтез на основе лиганда. Кроме стандартной термической активации успешно использовалась активация темплатной сборки с помощью микроволнового излучения.

Method A:

- 1a: R₁=R₂=Cl, Ln = Eu (44%),
- 1b: R₁=R₂=Cl, Ln = Tb (81%),
- 1c: R₁=R₂=Cl, Ln = Er (64%),
- 1d: R₁=R₂=Cl, Ln = Lu (78%),
- 1e: R₁=H, R₂=Cl, Ln = Nd (89%),
- 1f: R₁=H, R₂=Cl, Ln = Eu (93%),
- 1g: R₁=H, R₂=Cl, Ln = Tb (87%),
- 1h: R₁=H, R₂=Cl, Ln = Er (85%), MW (83%),
- 1i: R₁=H, R₂=Cl, Ln = Lu (98%)

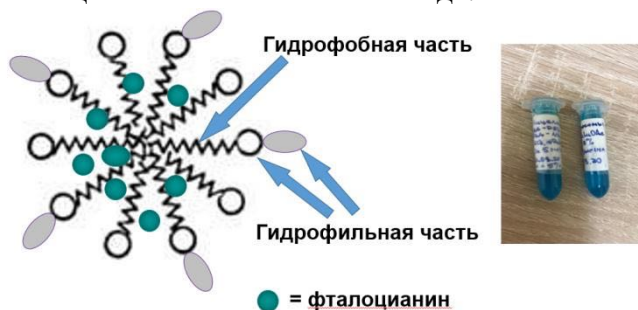
Method B (total yields):

- 1a: R₁=R₂=Cl, Ln = Nd (50%),
- 1b: R₁=R₂=Cl, Ln = Eu (52%),
- 1c: R₁=R₂=Cl, Ln = Tb (50%),
- 1d: R₁=R₂=Cl, Ln = Er (44%),
- 1e: R₁=R₂=Cl, Ln = Lu (52%),
- 1f: R₁=H, R₂=Cl, Ln = Nd (50%),
- 1g: R₁=H, R₂=Cl, Ln = Tb (49%)



Для целевых комплексов проведены эксперименты по генерации активных форм кислорода (синглетного и супероксид анион-радикала), измерены спектры флуоресценции для комплексов с диамагнитным центральным ионом лютеция.

Несмотря на свои преимущества, галоген-замещенные фталоцианины не растворимы в воде или ДМСО. Решением данной проблемы стала солюбилизация за счет инкапсулирования в липосомы и мицеллы - «наноконтейнеры» для доставки биологически активных веществ на основе полилактида.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ Аспиранты № 20-33-90157 и гранта Президента РФ МК-1056.2020.3.

Хиральные саленовые комплексы титана(IV) и ванадия(V) как катализаторы реакций присоединения CO₂ к эпоксидам

Городищ И.В.^{1,2}

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

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

E-mail: ilia.gorodishch@chemistry.msu.ru

Объем выброса углекислого газа в атмосферу продолжает расти. Одним из способов его захвата является реакция CO₂ с эпоксидами с образованием циклических карбонатов. Одновременно с этим, циклические карбонаты находят применение в качестве растворителей, электролитов для ионно-литиевых аккумуляторов, мономеров для синтеза различных полимеров, а также как исходные соединения для органического синтеза. Целью настоящей работы является изучение каталитической активности саленовых комплексов титана(IV) и ванадия(V) [1] в присутствии галогенидов тетраалкиламмония в реакции присоединения CO₂ к эпоксидам.

В настоящей работе катализ проводится в присутствии галогенидов тетрабутиламмония. На **Схеме 1** представлены саленовые комплексы титана(IV) и ванадия(V), соответственно.

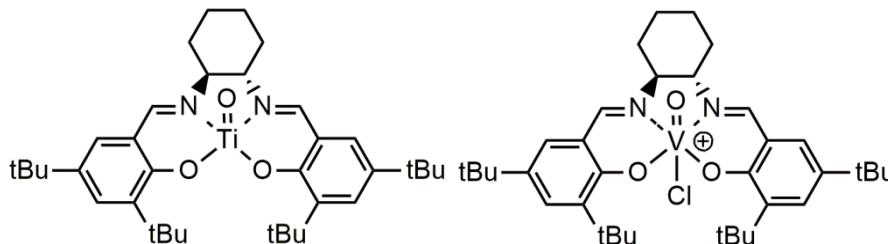


Схема 1

На различных субстратах показано [2], что реакция проходит при комнатной температуре и давлении CO₂ в 50 атмосфер или при атмосферном давлении и температуре 100° С (Схема 2).

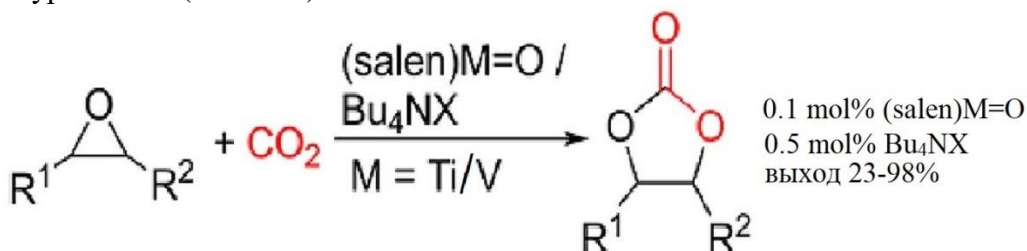


Схема 2

Классический вариант катализа предполагает участие кислот Льюиса в активации CO₂ и образование стереоселективного продукта, однако экспериментальные данные показывают отсутствие оптической активности циклических карбонатов. В настоящей работе предложен механизм с участием основания Льюиса в активации CO₂.

Литература

1. Yuri N. Belokon, Paola Carta, Andrey V. Gutnov, Viktor Maleev, Margarita A. Moskalenko, Lidia V. Yashkina, Nicolai S. Ikonnikov, Nikolai V. Voskoboev, Viktor N. Khrustalev, Michael North, *Helv. Chim. Acta* 2002, 85, 3301-3312
2. Svetlana A. Kuznetsova, Iliya V. Gorodishch, Alexander S. Gak, Valeria V. Zhrebtsova, Igor S. Gerasimov, Michael G. Medvedev, Dinara Kh. Kitaeva, Ekaterina A. Khakina, Michael North, Yuri N. Belokon, *Tetrahedron* 2021, 82C, 131329

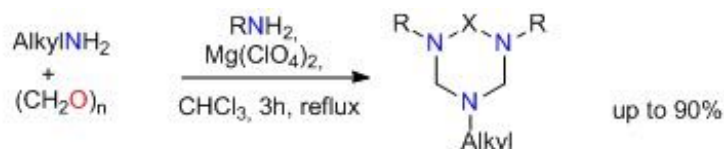
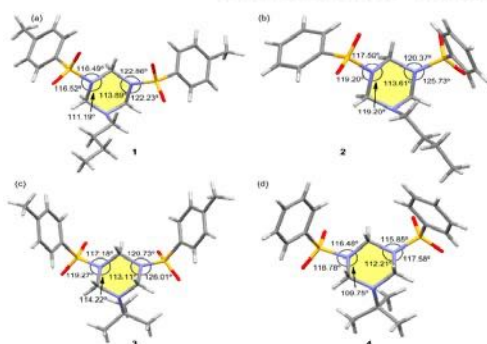
Синтез, исследование свойств и строения 1,3,5-триазианов
Грудова М.В.¹, Клецков А.В.¹, Зубков Ф.И.¹

Студент, 1 курс магистратуры

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

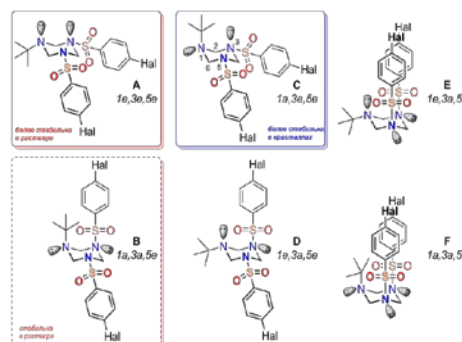
 E-mail: grudovamv@gmail.com

Одной из ключевых задач современного органического синтеза является разработка и изучение реакций, направленных на образование новых углерод-углеродных связей. В настоящей работе мы использовали достаточно простой и эффективный подход для синтеза ряда различных 1,3,5 – замещенных триазинов в достаточно мягких условиях: при использовании хлороформа в качестве растворителя и перхлората магния в качестве катализатора.


 X=CH₂, C=S; R= PhSO₂, 4-MeC₆H₄SO₂, Alkyl = *n*-Bu, *t*-Bu, Bn, 1-Phenethyl


Также нами было проведено подробное исследование структурно-электронных параметров *N,N*-дизамещённых сульфонамидов. Рентгеноструктурный анализ выявил ранее не наблюдавшуюся особенность кристаллической структуры некоторых молекул: разномещенные 1,3,5-триазациклогексаны содержат два химически идентичных сульфонамидных атома азота, находящихся в *sp*²- и *sp*³-гибридизации соответственно. [1]

Кроме того, удалось зафиксировать достаточно редкое явление: объёмная *tert*-бутильная группа в 1,3,5-триазаоциклогексановом кольце, принимающем наиболее т/д стабильную конформацию «кресло», располагалась в аксиальном положении в монокристаллах соединений. В результате динамического ЯМР эксперимента было установлено, что в растворе при комнатной температуре наблюдается экваториальное расположение *tert*-бутильной группы. [2]



Полученные соединения триазианового ряда представляют интерес ввиду возможности их дальнейшего использования для получения широкого спектра полифункциональных материалов, в т.ч. координационных полимеров. Стоит отметить, что возможная область применения триазианов - как в органическом синтезе, так и для практического использования в целом мало изучена. [3]

Литература

1. Kletskov A. V. et al. Raise the anchor! Synthesis, X-ray and NMR characterization of 1, 3, 5-triazinanes with an axial *tert*-butyl group //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2020. – Т. 18. – №. 41. – С. 8386-8394.
2. Kletskov A. V. et al. Intramolecular *sp*²-*sp*³ Disequalization of Chemically Identical Sulfonamide Nitrogen Atoms: Single Crystal X-Ray Diffraction Characterization, Hirshfeld Surface Analysis and DFT Calculations of *N*-Substituted Hexahydro-1, 3, 5-Triazines //Crystals. – 2020. – Т. 10. – №. 5. – С. 369.
3. Liang D., Xiao W. J., Chen J. R. Recent Advances of 1, 3, 5-Triazinanes in Aminomethylation and Cycloaddition Reactions //Synthesis. – 2020. – Т. 52. – №. 17. – С. 2469-2482.



Синтез новых гетероциклических продуктов на основе серосодержащих производных хлоркойевой кислоты

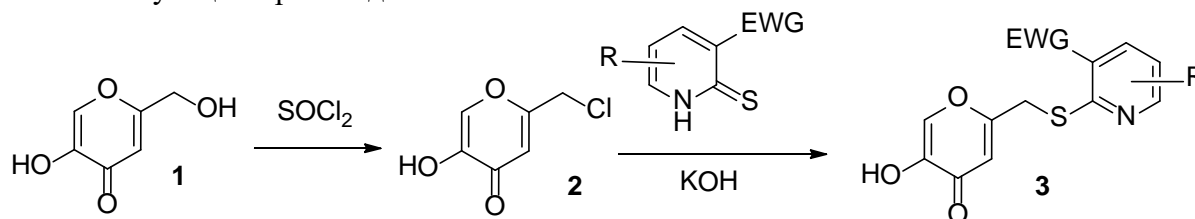
Гузь Д.Д.

Студентка, 1 курс бакалавриата

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, 350040 Краснодар

E-mail: didiana2@mail.ru

3-Гидрокси-4Н-пироны и их аналоги широко используются в качестве строительных блоков для построения биологически активных соединений. Одним из таких соединений является койевая кислота (КК, 5-гидрокси-2-(гидроксиметил)-4Н-пиран-4-он) **1**. Койевая кислота - это естественный метаболит, вырабатываемый грибами, который обладает способностью подавлять активность тирозиназы в синтезе меланина. Применение КК и ее производных в медицине и аграрном секторе основаны на антимикробных, противовирусных, противоопухолевых, противодиабетических, противораковых, противопаразитарных, пестицидных и инсектицидных свойствах; кроме того, КК и ее производные представляют интерес как комплексообразующие агенты [1-7]. Гидроксиметильный фрагмент КК дает возможность для химической модификации с заменой данного фрагмента на другие функциональные группы. Например, фрагмент CH_2OH может быть окислен реагентом Джонса до COOH [1] или преобразован в хлоркойевую кислоту при помощи реакции с тионилхлоридом [1,4]. Последняя реакция была использована в работе для получения соединения **2**. Хлоркойевая кислота **2** благодаря наличию подвижного атома хлора может быть использована как алкилирующий агент. Хлоркойевая кислота **2** легко вступает во взаимодействие с калиевыми солями тиолактамов в ДМФА с образованием соответствующих производных **3**.



Строение ключевых соединений подтверждено данными ИК-спектрофотометрии и ЯМР спектроскопии, включая метод двумерной гетероядерной корреляции на ядрах ^1H и ^{13}C . Для контроля над ходом реакций применялся метод тонкослойной хроматографии.

Литература

1. Aytemir M. D., Karakaya G., Ekinici D. Kojic acid derivatives. INTECH Open Access Publisher, 2012.
2. Chaudhary J., Pathak A.N., Lakhawat S. Production technology and applications of kojic acid // Annual Research & Review in Biology. 2014. p. 3165-3196.
3. Saeedi M., Eslamifar M., Khezri K. Kojic acid applications in cosmetic and pharmaceutical preparations // Biomedicine & Pharmacotherapy. 2019. Vol. 110. P. 582-593.
4. Zirak M., Eftekhari-Sis B. Kojic acid in organic synthesis // Turkish Journal of Chemistry. 2015. Vol. 39. №. 3. p. 439-496.
5. Ishak N. et al. Kojic acid esters: Comparative review on its methods of synthesis // Journal of Biochemistry, Microbiology and Biotechnology. 2016. Vol. 4. №. 2. P. 7-15.
6. Uher M., Chalabala M., Cizmárik J. Kojic acid and its derivatives as potential therapeutic agents // Česká a Slovenská farmacie: casopis České farmaceutické společnosti a Slovenské farmaceutické společnosti. 2000. Vol. 49. №. 6. P. 288-298.
7. Kandioller W., Kurzwehnart A., Hanif M., Meier S.M., Henke H., Keppler B.K., Hartinger C.G. Pyrone derivatives and metals: From natural products to metal-based drugs // Journal of Organometallic Chemistry. 2011. Vol. 696. №. 5. P. 999-1010.





**Фосфорсодержащий мономер на основе
4-[(E)-(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрила**

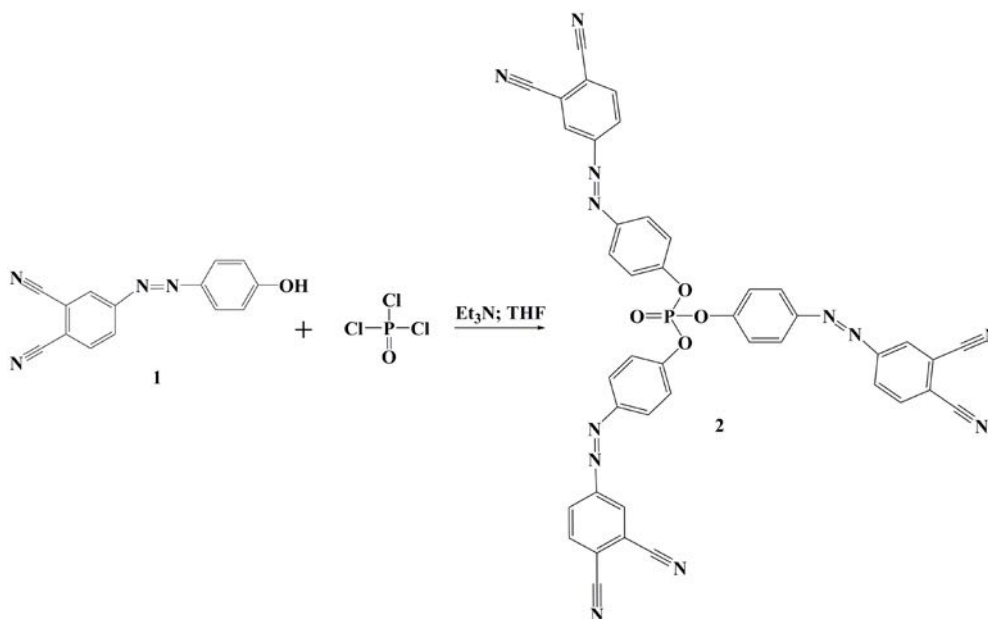
С.А. Гуськов, Е.А. Кострова, А.С. Малясова

Студент, 3 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: bubnalla@yandex.ru

В работе впервые был получен трис-(4-(3,4-дициано-дiazенил)фенил)фосфат (ДФФ) **2** в результате реакции между 4-[(E)-(4'-гидроксифенил)дiazенил]фталонитрилом [1] **1** и оксихлоридом фосфора в ТГФ в присутствии триэтиламина, данный метод синтеза был описан ранее [2]. Полученное соединение **2** выделено и охарактеризовано методами ЭСП, ИК- и ^1H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа.



В ходе термогравиметрического анализа были определены температурные интервалы процесса деструкция ДФФ. Установлено, что при нагревании соединение **2** разлагается, не достигнув температуры плавления.

Синтезированный в работе трис-(4-(3,4-дициано-дiazенил)фенил)фосфат является перспективным прекурсором для получения фталоцианинов несимметричного строения.

Литература

1. Тихомирова Т. В. И др. Синтез и свойства 4-[(e)-(4'-г-фенил) diaзенил] фталонитрилов и фталоцианинов кобальта на их основе //Журнал общей химии. 2015. №85(12). с. 2049-2056.
2. Bulgakov B. A. et al. Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane-and phosphate bridges //European Polymer Journal. 2016. №84. p. 205-217.





Синтез 4-(диметиламино)-1-метилпиридин-1-иум-1,1-дициано-2-метокси-2-оксоэтан-1-ида и 4-(диметиламино)-пиридин-1-иум-1,1,2,3,3-пентацианопрор-2-ен-1-ида

*Давыдова В.В.,¹ Акчури А.С.,¹ Ромашов Н.П.,¹
Егоров П.А.,¹ Марьясов М.А.¹*

Ассистент кафедры органической и фармацевтической химии

¹ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,

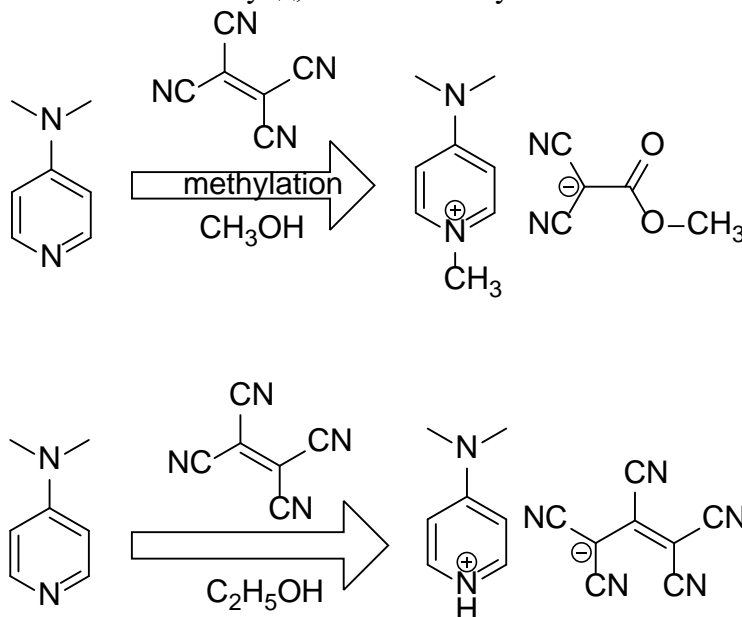
Химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: ver.92.92@mail.ru

Четвертичные аммониевые соединения характеризуются широким спектром биологической активности и рядом важных соединений, таких как холин, ацетилхолин и алкалоид тригонеллин, встречающихся в природе.

Реакции, сопровождающиеся образованием связи углерод-азот, считаются ключевыми в синтезе вышеуказанных соединений. В последние годы метанол, который упоминается как «зеленый метилирующий агент», приобретает все большее значение.

Мы продолжили исследования, начатые в работах [1-3], которые позволяют получать четвертичные аммониевые соли реакцией тетрацианоэтилена, растворенного в метаноле с третичными аминами. В качестве исходного соединения взяли 4-диметиламинопиридин. Реакцию ставили в метаноле и этаноле. При этом обе реакции проходят в течение нескольких секунд, в комнатных условиях.



Полученные продукты идентифицированы с использованием ИК, масс, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

Возможная область применения – антимикробные, противовирусные и противоопухолевые препараты.

Литература

1. V. P. Sheverdov, V. V. Davydova, O. E. Nasakin, M. A. Mar'yasov, O. A. Lodochnikova. Synlett, 2019, 30, 173-177.

2. В.П. Шевердов, Насакин О.Е., Давыдова В.В. Проблема рака и карбонитрилы. Монография. Чебоксары: Изд-во Чуваш. Ун-та, 2017, 176 с.

3. Реакция тетрацианоэтилена с третичными аминами /Егоров П.А., Давыдова В.В., Марьясов М.А., Ромашов Н.П., Акчури А.С., Насакин О. Е.// Актуальные вопросы химической технологии защиты окружающей среды: сб. материалов VIII Всерос. конф.- Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2020, С. 170.



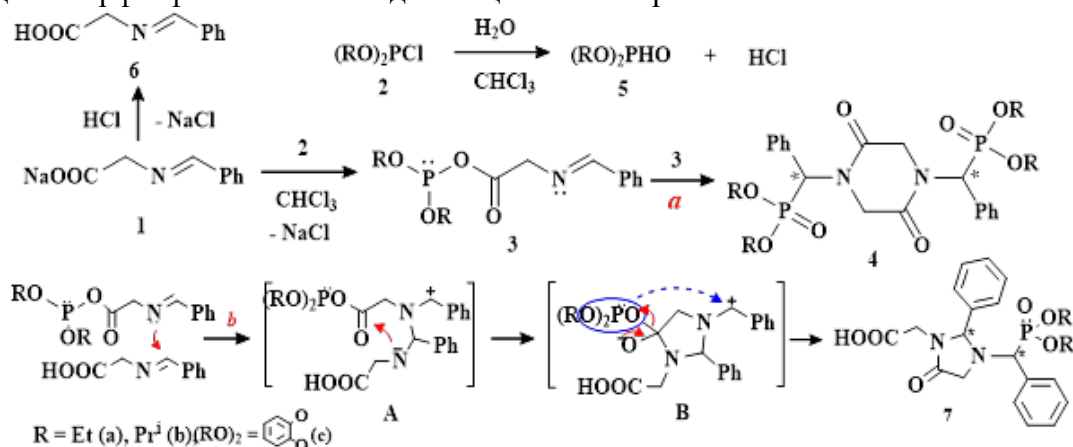
Азотистые гетероциклы в реакции бензилиденглицината натрия с хлорфосфитами

Данилова Ю.В.,¹ Димухаметов М.Н.,² Миронов В.Ф.²

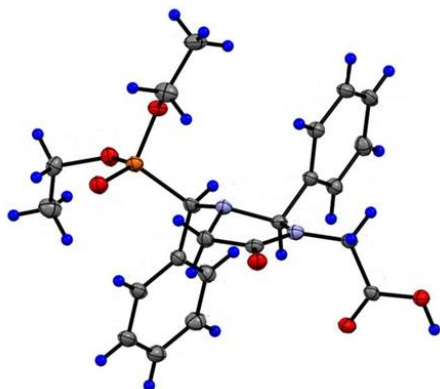
Студент, 2 курс магистратуры

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет нефти и нефтехимии, Казань, Россия²Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия,E-mail: dan.ulia1209@yandex.ru

Взаимодействие бензилиденглицината натрия (**1**) с диалкилхлорфосфитами (**2**) (20°C, CHCl₃), как было показано ранее, приводит к образованию 1,4-бис[1-(диалкоксифосфорил)бензил]пиперазин-2,5-дионов (**4**) (52-58%)¹ и может быть рассмотрено как новый метод получения производных α-аминоалкилфосфоновых кислот. Оказалось, что в этих же условиях реакция с иминами из хиральных α-аминокарбоновых кислот приводит к образованию бис[1-(диалкоксифосфорил)алкил]аминов². Нами обнаружено новое направление протекания реакции хлорфосфитов с бензилиденглицинатом натрия.



Установлено, что состав и соотношение образующихся соединений зависит как от присутствия воды в кристаллической решетке бензилиденглицината натрия, так и от скорости смешения исходных реагентов. Так, если к суспензии бензилиденглицината натрия (**1**) медленно добавлять избыток хлорфосфитов (**2**) (в отличие от данных работы¹, в которой все хлорфосфиты были добавлены к соли сразу же), то основными продуктами реакции становятся уже не пиперазин-2,5-дионы (**4**) (схема 1, направление **a**) (**4a** – 20% выход, **4b** – 24% выход) – а соединения совершенно иной природы – производные (5-оксо-2-фенилимидазолидин-1-ил)уксусной кислоты (**7a-c**) (направление **b**) (**7a** – 60%, **7b** – 57%, **7c** – 53% выход).

Геометрия молекулы (**7a**) в кристалле

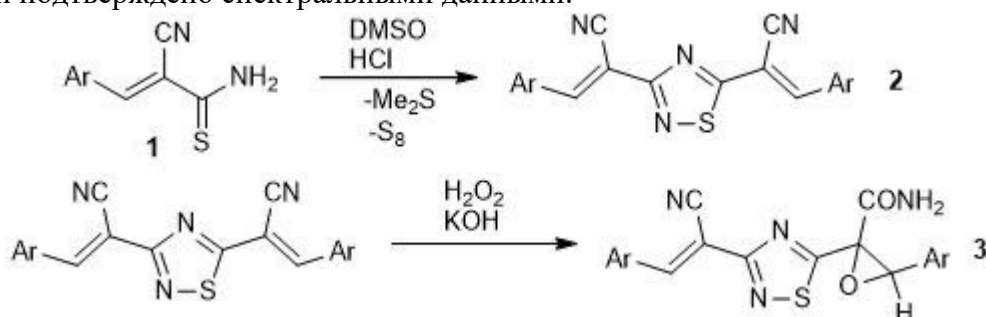
Образование подобного рода соединений до настоящего времени не было известно в химии аминокислот. Мы связываем их образование с появлением в реакционной среде (**6**). В этом случае будет сильно возрастать вклад взаимодействия между фосфитами (**3**) и свободной кислотой (**6**), которая легко переходит в раствор хлороформа и накапливается в нем. Далее реакция через интермедиаты **A** и **B** завершается образованием конечных производных имидазолидин-4-она (**7**).

Литература

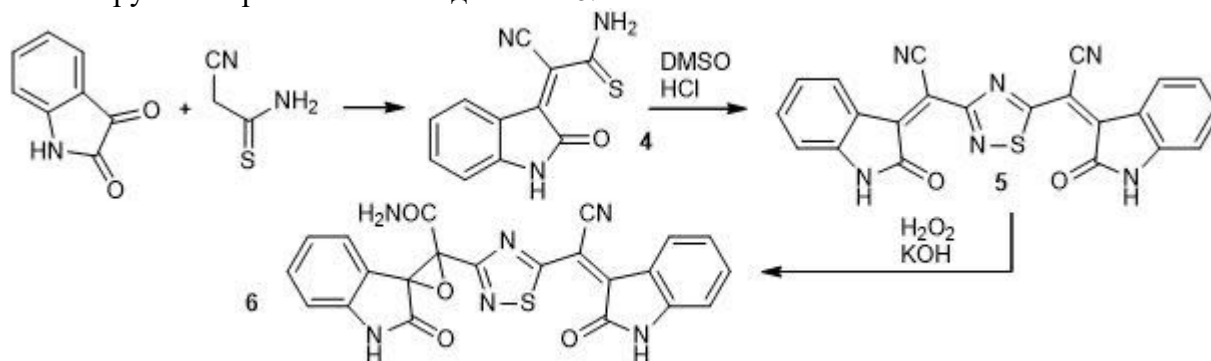
1. Димухаметов М.Н., Абаскалова М.А. и др. MendeleevCommun., 2004. Vol.14. p.35-37
2. Димухаметов М.Н., Мусин Р.З. и др. MendeleevCommun., 2005. Vol.15. p.41-42.

Окисление 3,5-(α -цианостирил)-1,2,4-тиадиазолов по Радзишевскому**Дахно П. Г., Левченко А.Г., Доценко В.В.***Студент, 3 курс бакалавриата**Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия**E-mail: p.dahno@yandex.ru*

Ранее было установлено [1], что в результате окислительной димеризации арилметиленцианоацетамидов **1** в системе ДМСО–HCl образуются функционально замещённые производные 1,2,4-тиадиазола **2**. Соединения **2** могут быть подвергнуты дальнейшим превращениям, благодаря наличию акрилонитрильных фрагментов. Известно, что акрилонитрилы вступают в реакцию Радзишевского с одновременным эпексидированием и образованием эпоксиамидов [2]. Полученные нами производные 1,2,4-тиадиазола **2** были окислены в условиях реакции Радзишевского (H_2O_2 , KOH) с вовлечением одного из акрилонитрильных фрагментов и образованием эпоксиамидов **3** с умеренными выходами (до 50%). Полученные амиды **3** представляют интерес как реагенты для гетероциклического и супрамолекулярного синтеза. Строение полученных соединений подтверждено спектральными данными.



В реакцию вместо тиоамидов **1** также может быть введен продукт конденсации цианоацетамид с изатинном, тиоакриламид **4**. Продукт окислительной димеризации **5** при окислительном гидролизе по Радзишевскому также реагирует только по одной из нитрильных групп с образованием соединения **6**.

**Список литературы**

1. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Окисление тиоамидов системой ДМСО–HCl: удобный и эффективный метод синтеза 1,2,4-тиадиазолов, изотиазоло[5,4-*b*]пиридинов и гетероциклических дисульфидов // Химия гетероциклических соединений. 2013. №4. С. 682-690.
2. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. The Radziszewski oxidation of cycloalkylidene- α -(thiazol-2-yl)acetonitriles: A New Approach Toward Spirooxiranes // J. Heterocyclic Chem. 2011. Vol. 48. N 1. P. 162-167.



Синтез 1,3-дизамещённых мочевины и тиомочевины, содержащих фрагмент камфоры

Дегтяренко Е.К.

Студент 3 курса

Бурмистров В.В.

Преподаватель

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

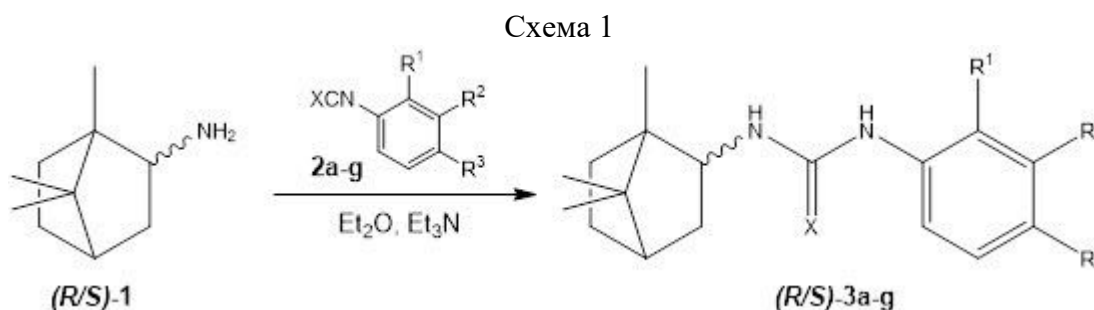
E-mail: egor.degtyarenko.00@mail.ru

Современная медицинская химия во многом опирается на принципы комбинаторной химии. Поэтому к реакциям, используемым для синтеза потенциально биологически активных соединений, предъявляются требования по простоте синтеза и выделения, а также возможности получения большого числа продуктов из ограниченного числа исходных реагентов [1].

Двух и трехкомпонентные способы получения 1,3-дизамещённых мочевины вполне удовлетворяют указанным требованиям, а простота выделения позволяет получать чистые продукты, не прибегая к колоночной хроматографии и другим трудоемким способам очистки.

Кроме того, мочевины обладают широким спектром биологически активных свойств, а также являются универсальными строительными блоками для синтеза разнообразных биологически активных соединений. 1,3-Дизамещённые мочевины являются наиболее эффективными ингибиторами растворимой эпоксидгидролазы человека (sEH), перспективной мишени в терапии гипертонических, воспалительных и болевых состояний [2].

В этой связи осуществлен синтез серии 1,3-дизамещённых мочевины **3a-d** и тиомочевины **3e-g** на основе рацемического, а также (*S*)- и (*R*)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-амина (**1**), а также ароматических изоцианатов **2a-d** и изотиоцианатов **2e-g**, замещённые фтором и хлором по ароматическому кольцу (схема 1).



$R^2 = \text{F}, R^1 = R^3 = \text{H}, \text{X} = \text{O}$ (**3a**), $R^3 = \text{F}, R^1 = R^2 = \text{H}, \text{X} = \text{O}$ (**3b**), $R^1 = \text{Cl}, R^2 = R^3 = \text{H}, \text{X} = \text{O}$ (**3c**), $R^2 = \text{Cl}, R^1 = R^3 = \text{H}, \text{X} = \text{O}$ (**3d**), $R^2 = \text{F}, R^1 = R^3 = \text{H}, \text{X} = \text{S}$ (**3e**), $R^3 = \text{F}, R^1 = R^2 = \text{H}, \text{X} = \text{S}$ (**3f**), $R^2 = \text{Cl}, R^1 = R^3 = \text{H}, \text{X} = \text{S}$ (**3g**).

Структура всех полученных соединений была подтверждена с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопией и хромато-масс-спектрометрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10002).

Автор выражает благодарность научным руководителям: д.х.н., проф. Бутову Г.М.

Литература

1. Boger D.L., Brotherton C.E. J. Org. Chem., 1984, 49, 4050-4055. doi 10.1021/cc990064+
2. Burmistrov V., Morisseau C., D'yachenko V., Rybakov V.B., Butov G.M., Hammock B.D. J. Fluor. Chem., 2019, 220, 48-53. doi 10.1016/j.jfluchem.2019.02.005



Исследование реакционной активности восстановленных форм берберина по 8-му положению

О.Д. Демёхин, С.В. Курбатов

Аспирант, 3 года

Южный федеральный университет,

Ростов-на-Дону, Россия

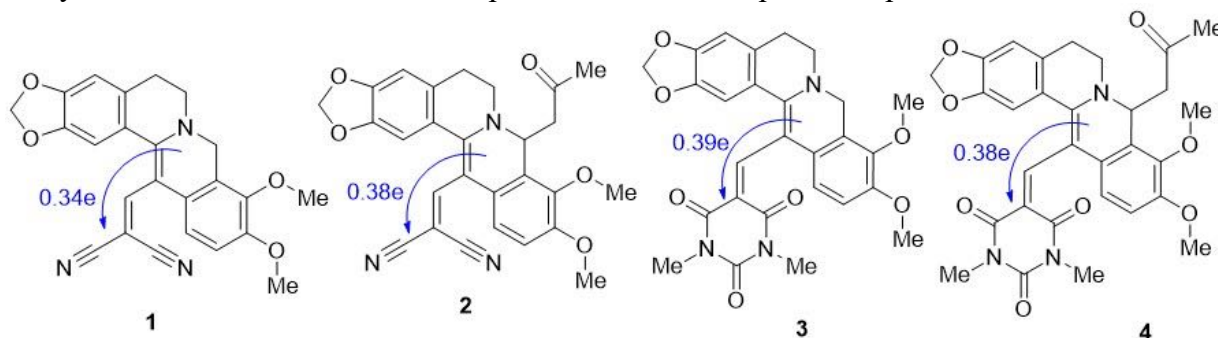
e-mail: oleg-dem@bk.ru

Берберин – изохинолиновый алкалоид, содержащийся во многих растениях. Берберин и его производные обладают широким спектром биологических активностей. Например, антибактериальная, противораковая, противовирусная, антиамилоидная.

Исследования новых структур имеет большое значение для поиска новых биологических мишеней, с которыми данные соединения могут взаимодействовать и оказывать эффект на клетки или организм, и необходимостью увеличения биологической активности, поскольку у большинства производных она низкая.

В данной работе рассматривается влияние заместителя в восьмом положении на реакционную способность, распределение заряда по молекуле и растворимость в воде и спирте. Для этого рассматривается ряд соединений, состоящий из следующих восстановленных форм: дигидроберберин, гидроксидберберин, ацетонилберберин. Рассмотрение этих форм связано с нуклеофильным характером этих соединений из-за возникновения енаминового фрагмента. Наличие енамина в структуре позволяет, например, вводить в 13-е положение берберина бромсодержащие органические соединения.

Для этой работы получен ряд соединений с помощью ортоэфира и СН-кислот. Полученные соединения обладают разной степенью переноса заряда.



Значение $\log P$ показывает способность растворяться в водных и жирорастворимых средах. Для соединений, потенциально обладающих биологической активностью, необходимо значение менее 5, которое позволяло быть растворимыми в воде и проникать через клеточную мембрану, но не проявлять сильных токсических свойств.

Лишь для пары **1** и **2** ($\log P_{\text{расс.}}$ равен 3,24 и 3,29 соответственно) наблюдается незначительное увеличение растворимости в гидрофобной среде с ростом переноса заряда. Вероятнее всего, это связано с ацетонильным фрагментом у соединения **2**. Пара соединений **3** и **4** ($\log P_{\text{расс.}}$ равен 1,99 и 2,04 соответственно) по сравнению с предыдущей имеет большее сродство к воде и меньшее к октанолу. Во многом это объясняется наличием барбитурового остова, имеющего в структуре 2 атома азота со свободными неподеленными электронными парами, которые могут участвовать в образовании водородных связей с водой. Таким образом рассматривая кетоны с большим числом атомов углерода и гидрофобные остовы электроноакцепторных фрагментов можно варьировать липофильность целевых соединений.

Работа выполнена при поддержке научного гранта РФФИ № 20-33-90263\20.

Разработка подхода к сборке гетероциклических систем с пероксидным фрагментом, обладающих фунгицидной активностью

Демина А.А.^{1,2}, Белякова Ю. Ю.¹, Радулов П. С.¹, Ярёмченко И. А.¹, Терентьев А. О.¹

Студент, 4-го курс специалитета

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: d.arina903@mail.ru

В последние два десятилетия органические пероксиды прочно закрепились в медицинской химии вследствие обнаружения у этих соединений высокой антималярийной, антигельминтной и противоопухолевой активности (Рисунок 1).

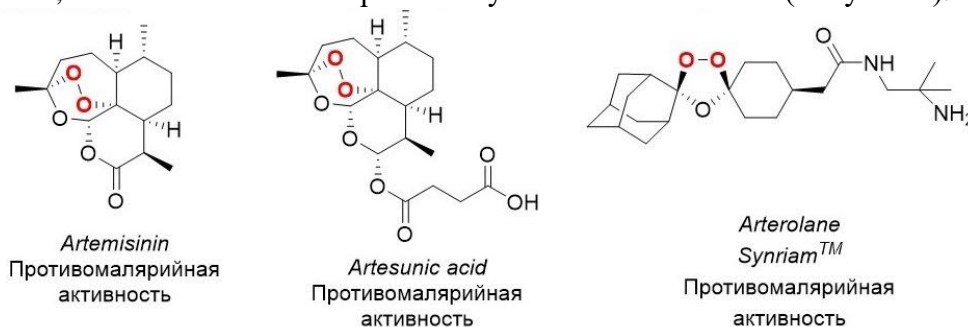


Рис. 1. Циклические пероксиды с высокой биологической активностью

В настоящее время активно ведутся исследования по обнаружению и других видов биологической активности. Интерес к недорогим и эффективным инициаторам радикальной полимеризации и технологически доступным биологически активным веществам лежит в основе поиска новых методов синтеза пероксидов, в которых в качестве стартовых реагентов используются кетоны, их производные и H_2O_2 .

В настоящем исследовании разработан новый подход к сборке циклических пероксидов из дикарбонильных соединений и пероксида водорода (Схема 1) [1-3].

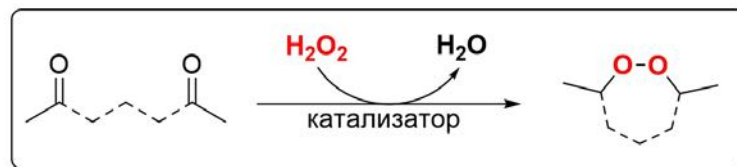


Схема 1. Сборка циклического пероксида

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-43-04417

Литература

1. Yaremenko I.A., Radulov P.S., Medvedev M.G., Krivoshchapov N.V., Belyakova Y.Y., Korlyukov A.A., Plovaisky A.I., Terent'ev A.O., Alabugin I.V. How to Build Rigid Oxygen-Rich Tricyclic Heterocycles from Triketones and Hydrogen Peroxide: Control of Dynamic Covalent Chemistry with Inverse α -Effect. // J. Am. Chem. Soc. 2020, 142 (34), 14588-14607.
2. Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Demina A.A., Fomenkov D.I., Barsukov D.V., Subbotina I.R., Fleury F., Terent'ev A.O. Catalyst development for the synthesis of ozonides and tetraoxanes under heterogeneous conditions. Disclosure of an unprecedented class of fungicides for agricultural application. // Chem. Eur. J. 2020, 26 (24), 4734–4751.
3. Радулов П.С., Белякова Ю.Ю., Демина А.А., Никишин Г.И., Ярёмченко И.А., Терентьев А.О. Селективный синтез циклических трипероксидов из 1,1'-дигидроперокси(циклоалкил)пероксидов и кеталей с использованием $SnCl_4$. // Известия Академии наук. Серия химическая, изд. Наука (М.), т. 6, с. 1289-1292.

Синтез и изучение гелеобразующих свойств солей 2-(4,6-диметил-3а,6а-дифенилгликольурил)пропионовой кислоты и ее 5-тиоксоаналога

Демина В.И.^{1,2}, Баранов В.В.², Кравченко А.Н.^{2,3}

Студент, 1 курс магистратуры

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

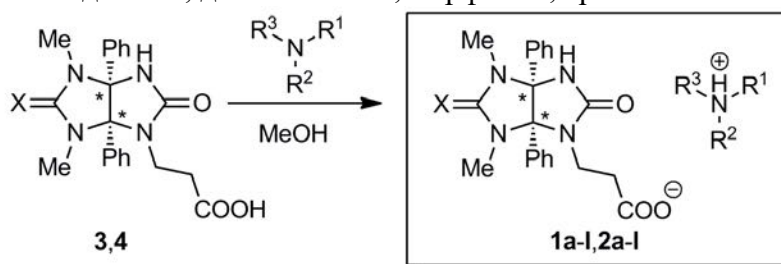
² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

E-mail: viktoriya0998@mail.ru

В последнее время все больший интерес у ученых вызывают низкомолекулярные органические гелеобразователи (НМОГ). Интересно, что образование гелей происходит уже при концентрации около 2%. Однако синтез и молекулярный дизайн НМОГ затруднен вследствие малоизученного механизма гелеобразования. Именно поэтому целью нашей работы являлся поиск новых гелаторов в ряду производных солей тиогликольурил/гликольурилпропионовых кислот.

При получении аммониевых солей неожиданно было обнаружено, что соли тиогликольурилпропионовой кислоты **1a-c,e,j,l** образуют гидрогели. Синтез солей **1a-f,2a-f** осуществляли при перемешивании в MeOH при комнатной температуре в течение 5 минут соответствующих 2-(4,6-диметил-3а,6а-дифенилтиогликольурил/гликольурил)пропионовых кислот **3,4** с различными аминами, такими как: метиламин, этиламин, пропиламин, изопропиламин, этаноламин, *трет*-бутиламин, *втор*-бутиламин, бензиламин, этилендиамин, диэтиламин, морфолин, триэтиламин.



3 X = S, **4** X = O;

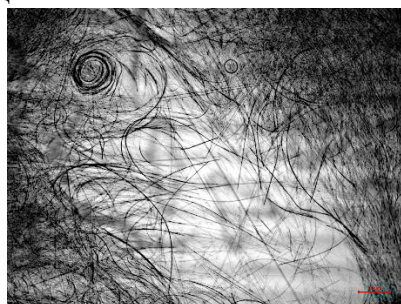
1 X = S, **2** X = O;

R¹ = R² = H, R³ = Me (**a**), R³ = Et (**b**), Pr (**c**), *i*-Pr (**d**), C₂H₅OH (**e**), *tert*-Bu (**f**), *sec*-Bu (**g**), Bn (**h**), (CH₂)₂NH₂ (**i**),

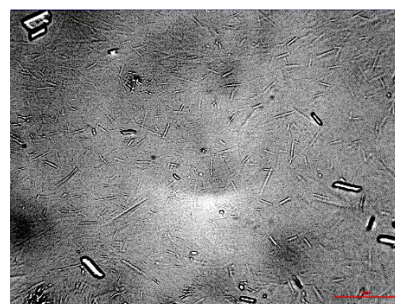
R¹ = H, R² = R³ = (CH₂)₂OH (**j**), R¹ = H, R², R³ = (CH₂)₂O(CH₂)₂ (**k**),

R¹ = R² = R³ = Et (**l**).

Морфология каждого из полученных гидрогелей была изучена при помощи оптической микроскопии, в ходе которой были выявлены типичные для гелей переплетенные волокнистые сети с различной толщиной волокон. Микрофотографии гелей на основе солей тиогликольурилпропионовой кислоты с метиламином/этиламином **1a/1b** представлены ниже.



1a



1b

Для гелей солей тиогликольурилпропионовых кислот **1a-c,e,j,l** были измерены минимальные гелирующие концентрации, а для изучения их термостабильности - установлена температура перехода гель-золь при различных концентрациях. Для соединений **1e,j** были выращены кристаллы, которые были изучены методом РСА.

Получение N, S, Se - гетероаценов на основе бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофена и хинолина / 1,8-нафтиридина

Демина Н.С.,¹ Иргашев Р.А.,¹ Русинов Г.Л.¹

Аспирант, 3 год обучения

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Пострвского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: hoshiki@mail.ru

Ацены различного строения, а также их гетероциклические аналоги нашли широкое применение в органической электронике. Среди них халькоген-содержащие полициклические системы, например, [1]бензотиено[3,2-*b*]нафто[2,3-*b*]тиофен (БТНТ) [1], демонстрируют превосходные электронные свойства, благодаря хорошей устойчивости к окислению, а также высоким значениям проводимости носителей заряда [2].

Недавно нами с помощью реакции Фридлэндера были получены азааналоги БТНТ, имеющие хинолиновый или 1,8-нафтиридиновый фрагмент [3]. В продолжение данного исследования были синтезированы аналогичные селен-содержащие производные. Для этого исходный бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофен-3(2*H*)-он **1** [4] был обработан 2-аминобензальдегидами **2a-b** или 2-аминоникотинальдегидом **2c** в уксусной кислоте в присутствии пирролидина, что позволило получить соответствующие бензо[4,5']селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]хинолины **3a-b** и бензо[4,5']селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*][1,8]нафтиридин **3c** с выходами 57-80% (Рисунок 1).

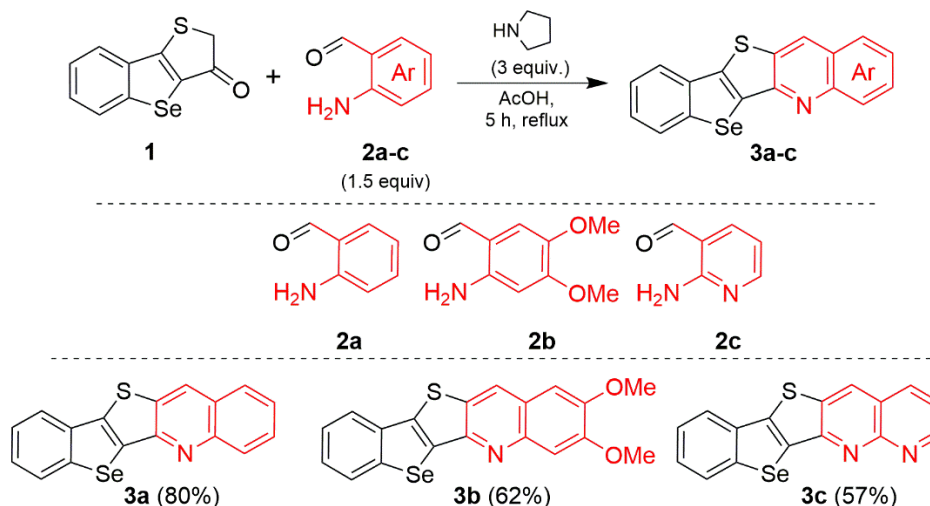


Рисунок 1 - Синтез N, S, Se - гетероаценов на основе бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофена

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119012490006-1, а также при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00234).

Литература

1. Mori, T. Consecutive Thiophene-Annulation Approach to π -Extended Thienoacene-Based Organic Semiconductors with [1]Benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (BTBT) Substructure // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. № 37. P. 13900–13913.
2. Mori, T. U-Shaped Heteroacenes Embedded with Heavy Chalcogen Atoms: Unique Bilayer Self-Organization of Crooked π -Cores Enabling Efficient Charge Transport // *Adv. Electron. Mater.* 2021. Vol. 2001052. P. 1–11.
3. Irgashev, R.A. Construction of new heteroacenes based on benzo[*b*]thieno[2,3-*d*]thiophene / quinoline or 1,8-naphthyridine systems using the Friedländer reaction // *Tetrahedron Lett.* 2019. Vol. 60. № 16. P. 1135–1138.
4. Demina, N.S. Benzo[*b*]selenophene/thieno[3,2-*b*]indole-Based N,S,Se-Heteroacenes for Hole-Transporting Layers // *ACS Omega.* 2020. № 5. P. 9377–9383.

**Исследование водного хлорирования органических субстратов методом ГХ-МСВР****Детенчук Е.А.***Аспирант, 4 курс, м.н.с.**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: helen-detchuk@mail.ru*

Качество питьевой воды – один из важнейших показателей сохранения здоровья населения. Наиболее распространенным способом дезинфекции питьевой воды является ее хлорирование. Однако обработка природных вод хлором, с одной стороны, обеспечивает эпидемиологическую безопасность, а с другой – приводит к образованию разнообразных хлорорганических соединений, которые оказывают негативное влияние на здоровье человека [1]. Источником этих ксенобиотиков являются как природные органические вещества (гумус), так и антропогенные соединения, присутствующие в природной воде. К настоящему времени обнаружено более 700 побочных продуктов дезинфекции (ППД), причем токсикологические характеристики большинства из них остаются неизученными [2,3]. Методы хроматомасс-спектрометрии показали себя наиболее эффективными в выявлении новых и определении нормируемых побочных продуктов дезинфекции (ППД) [4]. Эти же методы используются и для установления механизмов водного хлорирования часто встречающихся в природной воде антропогенных органических соединений.

В данной работе было исследовано водное хлорирование органических субстратов, часто встречающихся в воде, которая подвергается хлорированию, например, таких как популярный УФ-фильтр – авобензон [5] и природный антиоксидант – ресвератрол [6], лимонен и т.д. Основными реакциями оказываются процессы окисления, электрофильного присоединения и замещения в ароматическом ядре, нуклеофильного замещения. Глубина процессов зависит прежде всего от структуры субстрата и величины дозы хлорирующего агента. Для каждого субстрата удастся установить несколько десятков продуктов хлорирования. К сожалению, их токсикологические характеристики в большинстве случаев не изучены. Структуры, полученных соединений были надежно установлены и на их основе представлены схемы трансформации исходного соединения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90042.

Литература

1. Richardson S. D. Disinfection by-products: formation and occurrence in drinking water // Encyclopedia of Environmental Health. 2011. p. 110–136.
2. Richardson S. D., Temes, T.A. Water analysis: emerging contaminants and current issues // Analytical Chemistry. 2018. V. 90(1). P. 398–428.
3. Richardson S. D., Postigo C. Discovery of New Emerging DBPs by High-Resolution Mass Spectrometry. // Comprehensive Analytical Chemistry. 2016. V. 71. P. 335–356.
4. Lebedev A.T. Mass spectrometry in the study of mechanisms of aquatic chlorination of organic substrates. // European Journal of Mass Spectrometry. 2007. V. 13. P. 51–56.
5. Lebedev A.T., Kralj M.B., Polyakova O.V., Detenchuk E.A., Pokryshkin S.A., Trebše P. Identification of avobenzene by-products formed by various disinfectants in different types of swimming pool waters. // Environmental International. 2020. V. 137. p. 105495.
6. Detenchuk E.A., Trebše P., Marjanović A., Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Kralj M.B., Lebedev A.T. Transformation of resveratrol under disinfection conditions. // Chemosphere. 2020. V. 260. p. 127557.





Синтез новых хлорпиридинов, обладающих АЕ-эффектом

Дианов Николай Павлович

Студент

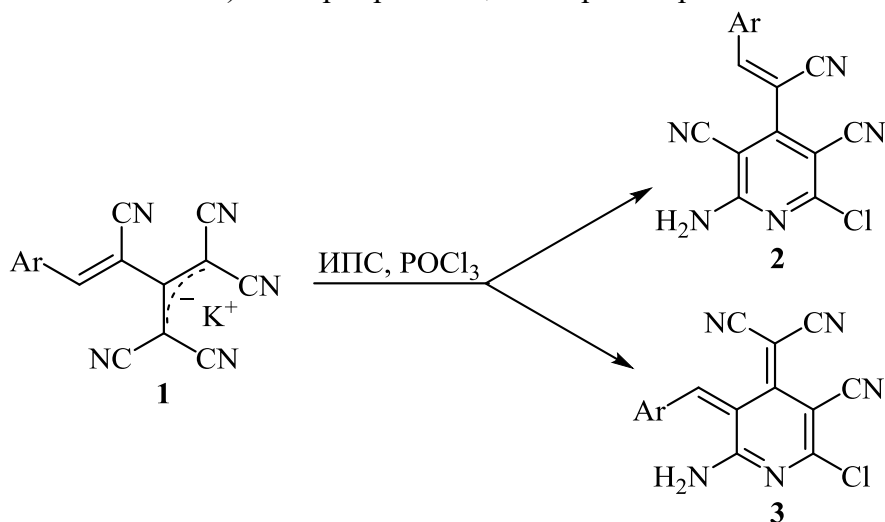
Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова

Химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: nikol.dian17@gmail.com

Структурный фрагмент цианостильбена зарекомендовал себя в качестве благоприятствующего появлению АЕ-эффекта. Основным методом синтеза цианостильбенов, в том числе пиридостильбенов, является реакция Кнёвенагеля с использованием 2-арил(гетерил)ацетонитрилов в качестве метиленактивных соединений. Основным недостатком данного подхода является необходимость предварительного направленного синтеза метиленактивного соединения и во многих случаях невысокий выход конечных соединений, что связано с низкой СН-кислотностью 2-арил(гетерил)ацетонитрилов и стерическими затруднениями.

Нами предлагается новая стратегия синтеза, основанная на способности соединений, содержащих полицианопрпенидный фрагмент, участвовать в образовании пиридинового кольца при действии различных нуклеофильных реагентов. В результате действия на арилметилилиденпроизводные тримера малонитрила **1** хлороводорода, регенерированного *in situ* с использованием фосфорилхлорида, были получены 2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилы с выходами 73-89 %.



Ar = Ph (a), 2-ClC₆H₄ (b), 4-MeOC₆H₄ (c), 4-O₂NC₆H₄ (d), 4-(CH₃)₂NC₆H₄ (e).

Схема 1 Получение 2-амино-4-(2-арил-1-циановинил)-6-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрила **2**

Данные ЯМР ¹H и ¹³C свидетельствуют именно в пользу образования соединений структуры **2**, а не структуры **3** или изомерных ей. Синтезированные соединения представляют собой кристаллические вещества от желтого до красного цвета, которые практически не флуоресцируют в растворе, но при этом демонстрируют довольно яркую флуоресценцию в твёрдом состоянии. Исследование эмиссии в смесях 1,4-диоксан-вода (10 мкМ) соединения **2c** показало, что интенсивность фотолюминесценции начинает увеличиваться только тогда, когда содержание воды достигает 95%. При содержании воды 99% испускание достигает максимального значения с интенсивностью примерно в 6 раз больше, чем у чистого 1,4-диоксана, как мы предполагаем, за счет образования наноагрегатов.



**Реакции гетероаннелирования производных 4-ацилпиридин-3,5-дикарбонитрила****Дмитриев В.С.,¹ Григорьев А.А.¹**

Студент, 4 курса бакалавриата

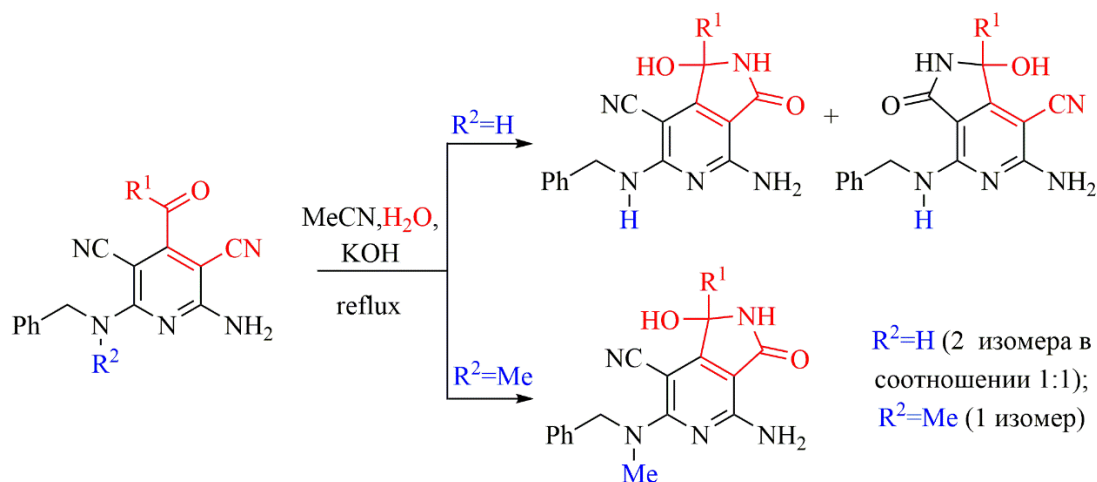
Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова,

химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: vitaliksk99@mail.ru

Полифункциональные производные пиридин-3,5-дикарбонитрила в настоящее время пользуются высокой популярностью среди исследователей, о чем свидетельствует количество публикаций, посвященные методам синтеза и свойствам данных соединений. Повышенный интерес к данным производным обусловлен обнаружением среди них соединений, обладающих различными видами биологической активности, некоторые из которых находятся на стадии клинических испытаний, например, лекарственные препараты *Capadenoson* и *Neladenoson* [1]. Диаминозамещенные пиридин-3,5-дикарбонитрилы рассматриваются в качестве донорно-акцепторных хромофоров, которые предложены в качестве компонентов органических полупроводников (OLED) [2,3].

Наш коллектив занимается исследованиями 4-ацилзамещенных производных пиридин-3,5-дикарбонитрила, которые в отличие от ранее описанных представителей могут принимать участие в реакциях внутримолекулярной гетероциклизации, приводящей аннелированию дополнительного цикла по связи [c] исходного пиридина.



В ходе проведенных испытаний по отношению к воде, было обнаружено, что производные содержащие в своем составе незамещенный остаток бензиламина ($R^2=H$) приводят к образованию смеси позиционных изомеров пирроло[3,4-*c*]пиридина в соотношении 1:1. Полученную смесь удалось разделить при помощи колоночной хроматографии, что позволило охарактеризовать последние. В случае, когда $R^2=Me$ реакция носит региоселективный характер и приводит к одному из возможных изомеров. Таким образом экспериментально было подтверждено, что на направление реакции аннелирования в 4-ацилзамещенных пиридин-3,5-дикарбонитрилах оказывает влияние возможность образования водородной связи при участии аминогруппы с соседней цианогруппой.

Литература

1. Patent US 9187428B2. Bayer Intellectual Property GmbH. 17.11.2015.
2. Patent KR 20200072439A. LG Chemical Ltd. 22.06.2020.
3. Vigante, B. et. al. Synthesis of Linear and V-Shaped Carbazolyl-Substituted Pyridine-3,5-dicarbonitriles Exhibiting Efficient Bipolar Charge Transport and E-Type Fluorescence // Chemistry - A European Journal, 2019, Vol.25, №13, p.3325-3336.

Исследование выполнено при поддержке стипендии Президента РФ для аспирантов и молодых ученых СП-1351.2021.4



Фотокаталитическое аннелирование нитронов Дмитриев И.А.,^{1,2} Супранович В.И.,² Дильман А.Д.²

Студент, 6 курс специалитета

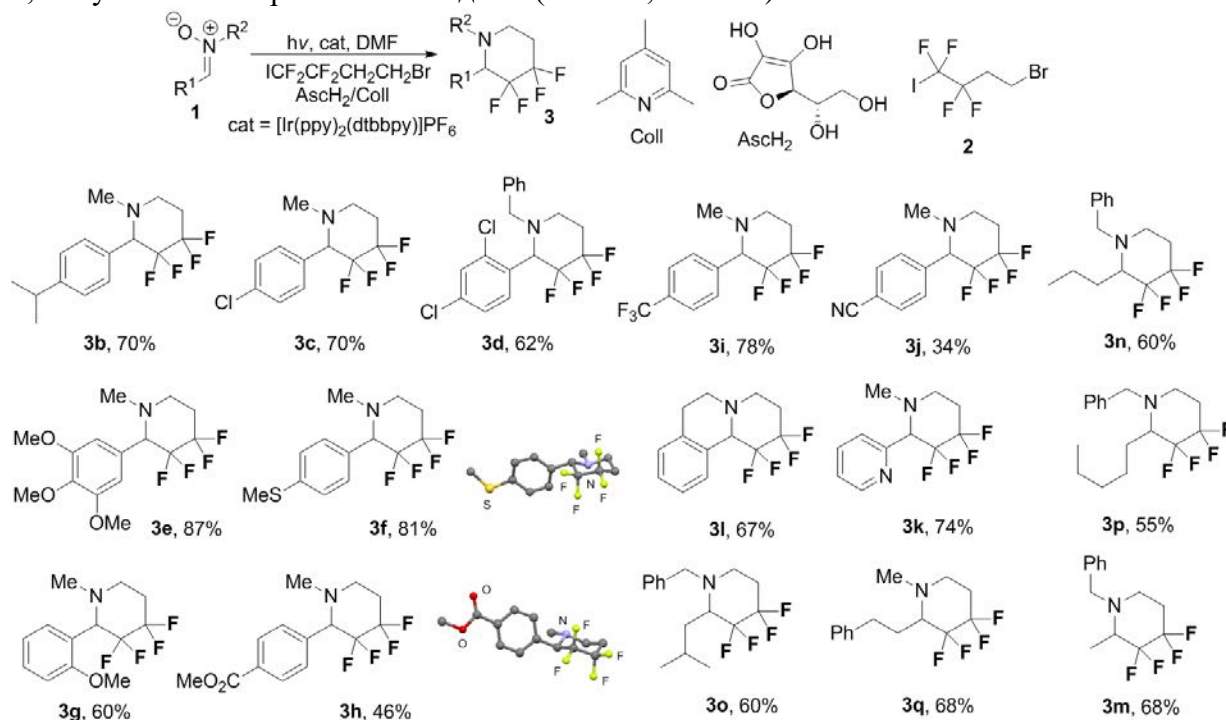
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Институт Органической Химии имени Н.Д.Зелинского РАН,
Москва, Россия

E-mail: igordmitriev198@gmail.com

В настоящее время соединения, содержащие в себе фторалкильные фрагменты, находят всё более широкое применение в медицине [1]. Кроме того, азотсодержащие гетероциклические соединения являются важнейшим структурным фрагментом в современных лекарственных препаратах. При этом, пипиридиновое ядро является наиболее распространённой формой данных гетероциклических фрагментов [2]. В связи с этим, методы получения таких гетероциклических соединений, также содержащих в себе фторалкильные структурные компоненты, является важной задачей.

Нами был разработан метод аннелирования нитронов **1** под действием вещества **2** в фотокаталитических условиях [3] с применением аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Продуктами данной реакции являются гетероциклические соединения **3**, получаемые с хорошими выходами (34-87%, схема 1).



Данный способ позволяет в одну стадию получать пипиридиновые структуры, что может быть полезно при составлении библиотек соединений для фармакологических исследований.

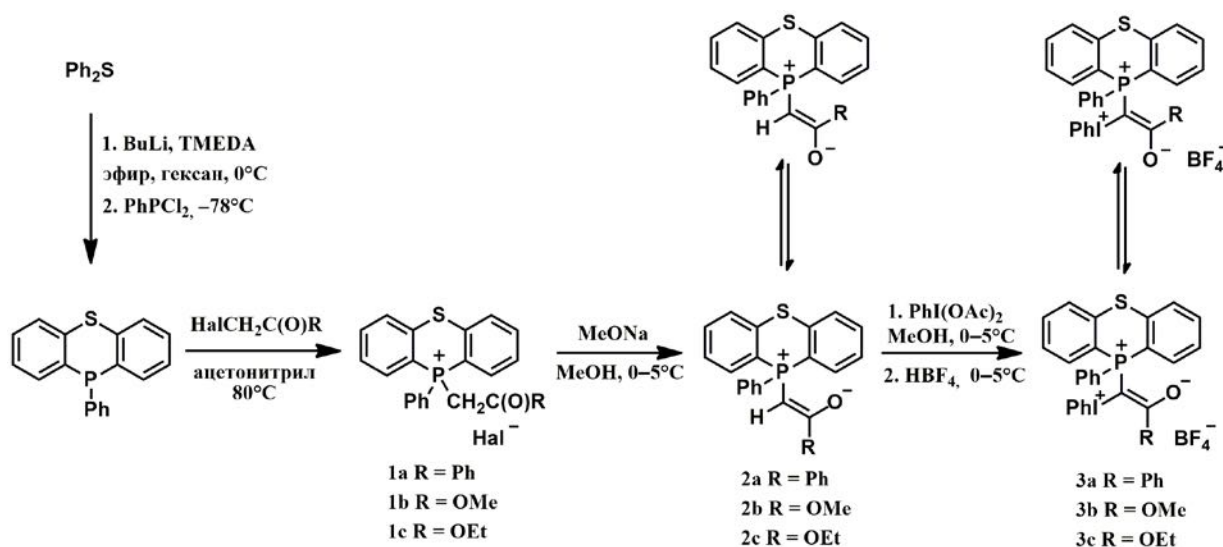
Литература

1. Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J.L., Del Pozo C., Sorochinsky A.E., Fustero S., Soloshonok V.A., Liu H., *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 2432–2506
2. Vitaku, E.; Smith, D. T.; Njardarson, J. T. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals // *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257-10274
3. Supranovich V.I., Dmitriev I.A., Dilman A.D., *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 3104–3108

**Синтез новых фосфониево-иодониевых илидов на основе 10-фенилфенотиафосфина*****Доспехов Д.А., Ненашев А.С.****Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: dosmit99@yandex.ru*

Ранее в наших исследованиях было показано, что смешанные фосфониево-иодониевые илиды эффективно участвуют в процессах образования сложных фосфорзамещенных гетероциклических систем, таких как фосфинолины [1], фосфининофураны [2] и фосфоний-замещенные оксазолы [3].

Недавно нами был разработан подход к новому типу фосфониевых и фосфониево-иодониевых илидов, содержащих конформационно закреплённый фосфониевый фрагмент [4]. В рамках данного исследования была синтезирована серия не описанных ранее фосфониевых солей **1a**, **1b**, **1c**, фосфониевых илидов **2a**, **2b**, **2c**, и смешанных фосфониево-иодониевых илидов **3a**, **3b**, **3c** на основе 10-фенилфенотиафосфина. Анализ спектров ЯМР ^1H и ^{31}P показал, что соединения **2b**, **2c**, **3b**, **3c** при комнатной температуре существуют в растворе в виде геометрических изомеров, что свидетельствует о высокой степени двоевязанности между илидным фрагментом и стабилизирующей группой.

**Литература**

1. Matveeva E. D., Podrugina T. A., Taranova T. A., Borisenko A. A., Mironov A. V., Rolf Gleiter, Zefirov N. S. // *J. Org. Chem.* 2011, **76**, p. 566–572.
2. Matveeva E. D., Vinogradov D. S., Podrugina T. A., Nekipelova T. D., Mironov A. V., Rolf Gleiter, Zefirov N. S. // *Eur. J. Org. Chem.* 2015, **33**, p. 7324–7333.
3. Matveeva E. D., Podrugina T. A., Pavlova A. S., Mironov A. V., Rolf Gleiter, Zefirov N. S. // *European J. Org. Chem.* 2009, p. 2323–2327.
4. Ненашев А. С., Виноградов Д. С., Миронов А. В., Подругина Т. А. // *Известия Академии наук, Серия химическая.* 2020, **12**, p. 2333.





Ацилирование незамещённых BODIPY флуорофоров и влияние карбонильной группы на их оптические свойства

Дудко А.Р., Хорецкий М.С.

Студентка 5 курса специалитета

Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск,
Беларусь

E-mail: chem.dudkoar@gmail.com

Органические флуорофоры являются незаменимыми инструментами биохимических исследований и находят свое применение в качестве красителей, меток, зондов и т.д. [1]. Это стимулирует разработку новых флуоресцентных структур. Среди них важное место занимают бордирирометеновые (BODIPY) флуорофоры, обладающие высокими квантовыми выходами флуоресценции (Φ) и коэффициентами экстинкции (ϵ), небольшими молекулярными размерами и широкой возможностью структурной модификации [2]. BODIPY применяются для мечения различных соединений, для изучения их метаболизма и транспорта в организме [3]. Наиболее доступные 1,3,5,7-тетраметилBODIPY флуорофоры значительно ограничены в способах функционализации, поэтому актуальным является синтез и изучение возможностей структурной модификации незамещённых BODIPY.

Нами получено и охарактеризовано несколько оригинальных ацилированных производных BODIPY. Насколько нам известно, это первое упоминание ацилирования хлорангидридами незамещённых BODIPY. Полученные BODIPY кетоны сохраняют зелёную эмиссию флуоресценции и высокие Φ , наблюдается снижение величины ϵ . Так, для 2-ацетилBODIPY в этаноле длины волн максимумов поглощения и эмиссии флуоресценции составляют 487 нм и 502 нм соответственно, Φ 82% и ϵ_{487} 28 038 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$. Внедрение карбонильного фрагмента также увеличивает константы скорости флуоресценции (K_f), значения которых были вычислены TD-CAM-B3LYP RIJCOSX def2-SVP def2/J. Для расчёта колебательно-разрешённого спектра поглощения и эмиссии оптимизированы геометрии и вычислены частоты молекулярных колебаний основного и первого возбуждённого синглетного состояния. Значения K_f в случае 2-ацетилBODIPY составило $2,14\cdot 10^8 s^{-1}$, для исходного BODIPY K_f $1,89\cdot 10^8 s^{-1}$. Также предсказаны спектры поглощения полученных соединений с учётом спин-орбитального связывания (TD-CAM-B3LYP def2-TZVP). Ацилированные ароматическими ангидридами BODIPY имеют сильное спин-орбитальное связывание между S_1 и T_n состояниями, что даёт основание ожидать наличие выраженных фотохимических свойств у данных соединений [5].

Данная работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ-РФФИ X19PM-062-1.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Диченко Ярославу Владимировичу и к.х.н. Фалетрову Ярославу Вячеславовичу.

Литература

1. Toseland, C.P. Fluorescent labeling and modification of proteins // Journal of Chemical Biology. 2013, Vol. 6. p. 85-95.
2. Clark R. G. Recent developments in the synthesis of the BODIPY dyes // Advances in Heterocyclic Chemistry. 2019, Vol. 128. С. 2-577.
3. Дудко А. Р., Хорецкий М. С. BODIPY-меченая флуоресцентная N,N'-дициклогексилмочевина как потенциальный молекулярный инструмент для изучения механизмов действия цитоплазматических эпоксидгидролаз // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». 10-27 ноября 2020г. Т.1.Биоинженерия и бионформатика. Биоинформатика. М., 2020.
4. Диченко Я.В., Хорецкий М.С., Фалетров Я.В., Янцевич А.В., Шкуматов В.М., Усанов С.А. In silico анализ взаимодействия соединений, содержащих фотоактивируемые группы, с ферментами CYP7 человека // Доклады Национальной Академии Наук Беларуси. 2020, Т.64(5). С. 558-566.





Синтез бициклических изотиомочевин и изучение их действия на морфологию опухолевых клеток

Евдокимова Анна Витальевна, Алексеев А. А., Нуриева Е. В., Зефирова О. Н.

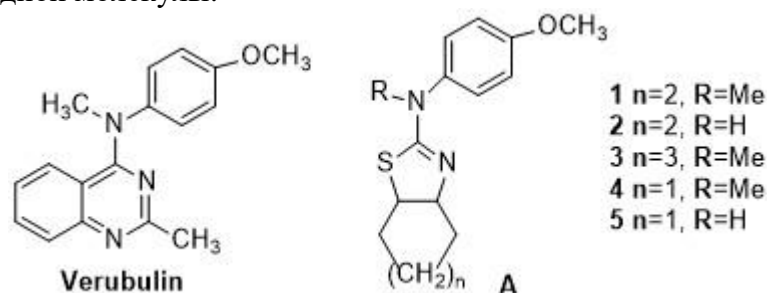
Студентка 5 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: annaevdokimova812@gmail.com

Верубулин (Verubulin) является эффективным (но не одобренным клинически) [1] лигандом клеточного белка тубулина – классической молекулярной мишени противоопухолевых препаратов. В данной работе выполнена замена метилхиназолиновой группировки верубулина фрагментом бициклической изотиомочевины (структуры А) с целью возможного улучшения токсикологического профиля и фармакокинетических характеристик исходной молекулы.



Целевые соединения общей формулы А были получены в ходе многостадийного синтеза с использованием в качестве ключевой стадии реакции циклизации тиомочевинного фрагмента по двойной связи с участием электрофильного реагента по ранее разработанным методикам [2, 3]. Изначально были синтезированы исходные мочевины с помощью удобной в препаративном плане методики, включающей последовательные реакции аллильного бромирования, нуклеофильного замещения и присоединения к соответствующим анизидинам без упаривания растворителей и выделения промежуточных легколетучих бромидов и изотиоцианатов. Полученные мочевины превращали в целевые изотиомочевины в одну или в две стадии в зависимости от размера алицикла.

Для соединения 3 продемонстрирована способность вызывать заметные изменения морфологии раковых клеток, что свидетельствует о ее цитотоксическом действии.

Литература

1. Sh.-B. Wang, X.-F. Wang, B. Qin, E. Ohkoshi, K.-Y. Hsieh, E. Hamel, M.-T. Cui, D.-Q. Zhu, M. Goto, S. L. Morris-Natschke, K.-H. Lee and L. Xie. *Bioorg. Med. Chem.*, 2015, **23**, 5740.
2. E. V. Nurieva, T. P. Trofimova, A. A. Alexeev, A. N. Proshin, E. A. Chesnakova, Yu. K. Grishin, K. A. Lyssenko, M. V. Filimonova, S. O. Bachurin and O. N. Zefirova. *Mendeleev Commun.*, 2018, **28**, 390.
3. A. A. Alexeev, E. V. Nurieva, T. P. Trofimova, E. A. Chesnakova, Yu. K. Grishin, K. A. Lyssenko, M. V. Filimonova, O. N. Zefirova. *Mendeleev Commun.*, 2019, **29**, 14.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 19-13-00084.



**Азот- и серосодержащие производные на основе изоборнилфенолов****Емельянова И.А., Забабурина А.П.**

Аспирант, 1 курса

Новосибирский государственный педагогический университет

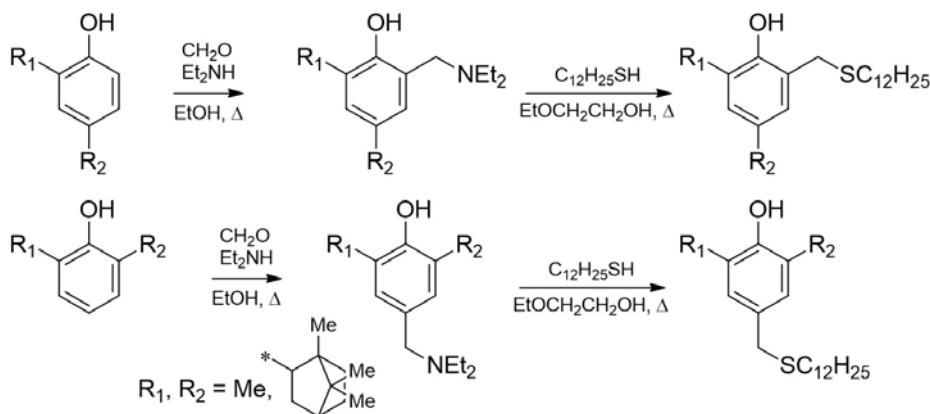
Институт естественных и социально-экономических наук,

Новосибирск, Россия

E-mail: airina95@mail.ru

Хиральные бидентатные N,N- и N,O-лиганды играют важную роль в создании комплексов металлов для асимметрического катализа. Перспективными строительными блоками для создания таких лигандов могут являться терпенофенолы, и в частности изоборнилфенолы. В настоящей работе аминометилированием изоборнилметилфенолов с высокими выходами получены 2- и 4-((диэтиламино)метил)замещенные производные. Полученные вещества представляют интерес в качестве прототипов для хиральных бидентатных N,O-лигандов.

Более того, они были успешно использованы нами для синтеза соответствующих гидроксibenзилсульфидов – аналогов антиоксидантов Irganox 1726[®] и F-21-S, способных комплексно ингибировать процесс окисления и характеризующихся высокой эффективностью [1,2]. Помимо высокой антиоксидантной активности F-21-S проявляет ценные фармакологические свойства [3,4].

**Литература**

1. Meier, H., Kuenzi, H., Knobloch, G., Rist, G., Szlagiewicz, M. Reactions of Sulfur Containing Phenolic Antioxidants for Elastomers // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 1999, № 1(153), p. 275–300.
2. Кемелева Е. А., Васюнина Е.А., Синицина О.И., Хомченко А.С., Гросс М.А., Кандалинцева Н.В., Просенко А.Е., Невинский Г.А. Новые перспективные антиоксиданты на основе 2,6-диметилфенола // Биоорганическая химия. 2008. № 4(34). с. 558–569.
3. Просенко А. Е., Гросс М.А., Кандалинцева Н.В., Толстикова Т.Г., Сорокина И.В. Средство для коррекции цитотоксических эффектов паранеопластических процессов и химиотерапии, обладающее противоопухолевой активностью // Патент РФ, № RU 2447888 С1. 2012.
4. Низомов С.А., Сорокина И.В., Жукова Н.А., Толстикова Т.Г., Семенов Д.Е., Просенко А.Е. Морфологическая оценка простатотропной активности (3,5-диметил-4-гидрокси)бензилтиододекана на модели доброкачественной гиперплазии предстательной железы у крыс // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2019, №6 (167), с. 772–776.



**Дигидробензол в реакции тандемного [4+2] циклоприсоединения с бис-фурфурилдиенами****Епифанова П.П.,¹ Квятковская Е.А.²**

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Российский университет дружбы народов,

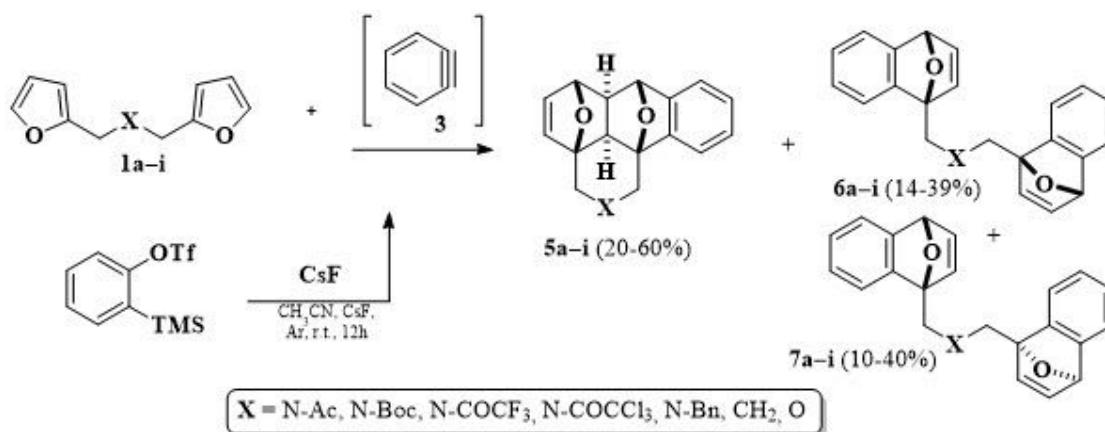
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов,

факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: pgtrst@mail.ru

Настоящая работа является продолжением исследований нашей группы в области тандемного [4+2]/[4+2]-циклоприсоединения активированных непредельных соединений к бис-диенофилам, содержащими два фурановых фрагмента. Ранее нами были осуществлены реакции дифурфурил бис-диенов с такими мощными диенофилами, как гексафторбутин и эфиры ацетилен дикарбоновой кислоты. Было показано, что в обоих случаях реакция Дильса-Альдера протекает хемоселективно и приводит, в зависимости от температуры, к частично гидрированным аннелированным диэпоксинафталинам типа домино или пинцет [1-2].



С целью расширения границ применимости реакций такого типа, в этой работе в качестве диенофила нами были опробованы дегидробензолы, генерируемые *in situ* из трифлатов орто-(триметилсилил)фенола под действием фторид-аниона. Выяснено, что активность аринов в реакциях циклоприсоединения значительно выше по сравнению с АДКЭ или гексафторбутином, что существенно влияет на состав реакционных смесей. Так в продуктах реакции вместо аддуктов последовательного [4+2]/[4+2]-циклоприсоединения начинают преобладать продукты параллельного циклоприсоединения двух молекул бензина по обоим фурановым фрагментам молекулы бис-диена.

Литература

1. Kseniya K. Borisova, Elizaveta A. Kvyatkovskaya, Eugeniya V. Nikitina, Rinat R. Aysin, Roman A. Novikov, and Fedor I. Zubkov. *J. Org. Chem.* 2018, 83, 4840–4850.
2. Kseniya K. Borisova, Eugeniya V. Nikitina, Roman A. Novikov, Victor N. Khrustalev, Pavel V. Dorovatovskii, Yan V. Zubavichus, Maxim L. Kuznetsov, Vladimir P. Zaytsev, Alexey V. Varlamov and Fedor I. Zubkov. *Chem. Commun.*, 2018, 54, 2850—2853.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90221.





Синтез и оптические свойства производных 6-арил-2-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов

Ершова А.И.

Аспирант, 1 год обучения

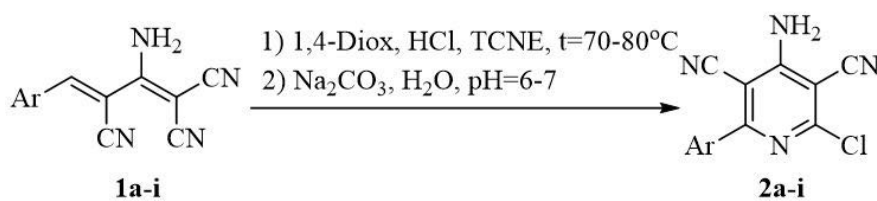
Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова,

E-mail: colt_ml6@bk.ru

Современные отрасли науки предполагают широкое применение красителей. Так, например, активно используются красители в разработке и улучшении OLED-технологий, в качестве биологических меток в медицине, в ячейках Гретцеля для лучшего преобразования солнечного света в энергию и многих других научных направлениях.

Нашей научной группой был получен ряд 6-замещенных 2-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов и исследованы их оптические свойства. Подбор условий реакций позволил разработать способ получения целевых 6-арил-2-хлорпиридин-3,5-дикарбонитрилов **2** с хорошими выходами.

Обнаружено, что при взаимодействии 2-амино-4-арилбута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрила **1** с тетерацианоэтиленом в присутствии соляной кислоты в среде 1,4-диоксана при нагревании с последующей нейтрализацией и высаждением водой образуются 4-амино-2-хлор-6-арилпиридин-3,5-дикарбонитрилы **2** с выходами 78-89% [1].



Ar: 2- ClC_6H_4 (a), 2- MeOC_6H_4 (b), 3- MeOC_6H_4 (c), 4- MeOC_6H_3 (d), 3,4-di MeOC_6H_3 (e), 2,4,6-tri MeOC_6H_2 (f), 3,4,5-tri MeOC_6H_2 (g), 4-di MeNC_6H_4 (h), 4-di PhNC_6H_4 (i)

Для синтезированных соединений **1** и **2** были тщательно изучены спектрально-флуоресцентные свойства и найдена их связь с химической структурой. Исследование оптических свойств показало, что структура соединений **1** и **2** существенно влияет на электронные спектры. Длинноволновая полоса поглощения арилзамещенных соединений **2h,i** в растворе хлористого метилена (411-421 нм) смещается батохромно по сравнению с метоксипроизводными **2a-g** (325-353 нм) и усиливает экстинкцию. Также была изучена твердофазная экстинкция. Было обнаружено, что полученные соединения проявляют интенсивную флуоресценцию в фиолетовой и желтой спектральных областях спектра при длине волны 404-597 нм, для инициирования которой можно использовать как УФ, так и коротковолновое видимое излучение. Наибольший квантовый выход флуоресценции характерен для соединения **2e** с двумя метоксигруппами, который достигает 92%. Также стоит отметить, что интенсивность флуоресценции сильно зависит от положения заместителей в бензольном кольце. Например, наибольший квантовый выход наблюдается для пара-замещенного производного **2d** - 73%, затем для орто-производного **2b** - 59% и наименьшее значение для метапроизводного **2c** - 14%.

Литература

1. Ivan N. Bardasov Heterocyclization of arylmethylidene derivatives of malononitrile dimer: synthesis of 4-amino-6-aryl-2-halopyridine-3,5-dicarbonitriles // Tetrahedron Letters. 2013, 54, p.21-22.





Нуклеофил-прототируемая перегруппировка 2*H*-азирин-2-карбонилазидов в 1,5-дизамещенные тетразолы

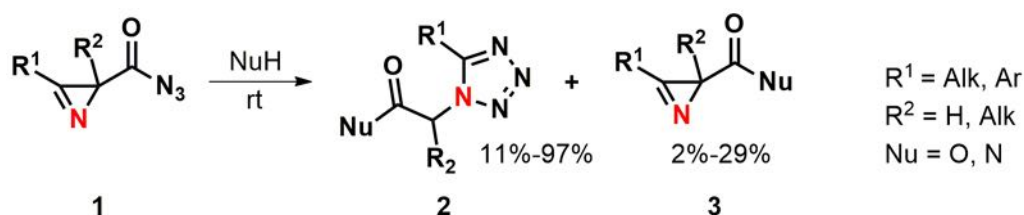
Ефименко Н.И.

Студент, 2 курс магистратуры
Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: efimenkofmlj@gmail.com

Различные производные азирин-2-карбонилазидов являются ключом к получению широких рядов гетероциклических структур и открывают широкий инструментарий превращений для построения эффективных синтетических схем [1,2].

На настоящий момент не опубликовано ни одной работы, посвященной синтезу из азирин-2-карбонилазидов тетразолов. Когда как это превращение не только является одним из компонентов, необходимым для составления целостной картины о химических свойствах азирин-2-карбонилазидов, но и имеет возможность стать принципиально новым инструментом в синтезе тетразолов - широко применяемой фармакофорной группы [3].

В ходе изучения химических свойств 2*H*-азирин-2-карбонилазидов **1** [4], была обнаружена неожиданная перегруппировка азирин-2-карбонилазидов **1** в 1,5-дизамещенные тетразолы **2** в присутствии NuH. В качестве нуклеофила могут выступать как спирты, так и нетретичные амины. С использованием меченых соединений исследован механизм перегруппировки.



Исследование перегруппировки 2*H*-азирин-2-карбонилазидов **1** в тетразолы **2** имеет потенциал открыть новые грани химических свойств азирин-2-карбонилазидов – универсальных синтетических блоков для построения биологически активных веществ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00039).

Литература

1. Khlebnikov, A. F., Novikov, M. S., Rostovskii, N. V. Advances in 2*H*-azirine chemistry: A seven-year updat // *Tetrahedron*. 2019, №75. p. 2555-2624.
2. Khlebnikov, A. F., Novikov, M.S. Recent advances in 2*H*-azirine chemistry // *Tetrahedron*. 2013, № 69. p. 3363-3401.
3. Neochoritis, C. G., Zhao, T., Dömling, A. Tetrazoles via Multicomponent Reactions // *Chem. Rev.* 2019, №119. p. 1970–2042.
4. Funt, L. D., Krivolapova, Yu. V., Khoroshilova, O. V., Novikov, M. S., Khlebnikov, A. F. 2*H*-Azirine-2-carbonyl Azides: Preparation and Use as N-Heterocyclic Building Blocks. // *J. Org. Chem.* 2020, №85. p. 4182-4194.



Синтез и исследование новых молекулярных переключателей на основе производных пиразола со спиропирановым фрагментом

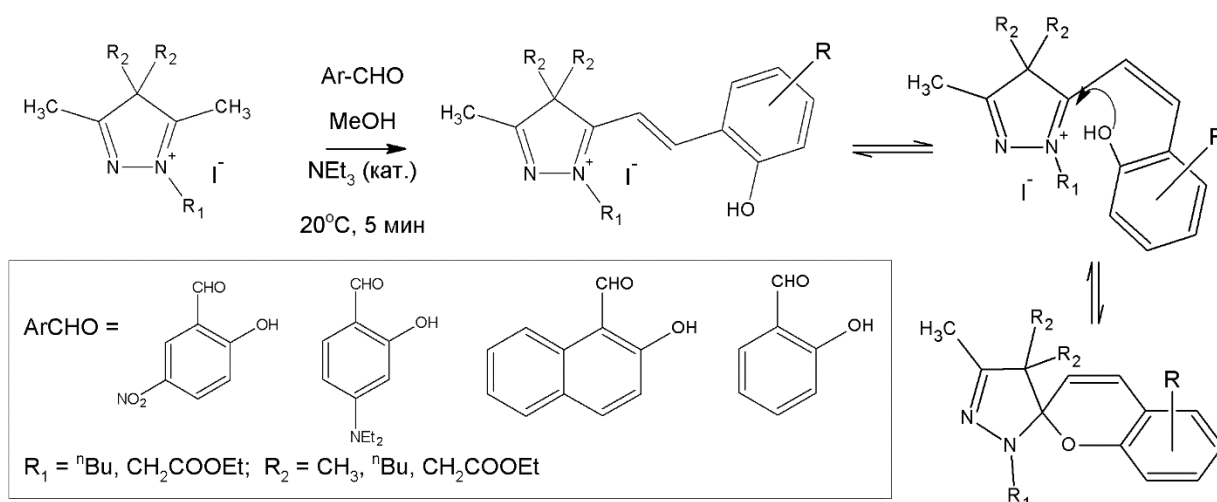
Жегулович Е.А., Селиверстов М.Ю.

Аспирант 1-го года обучения

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

E-mail: klavrik97@mail.ru

Среди молекулярных переключателей, широко применяющихся в создании светочувствительных материалов, выдающимися свойствами обладают представители класса спиропиранов. Их соединения демонстрируют обширный диапазон чувствительности к свету, изменениям температуры и pH, окислительно-восстановительным процессам и многим другим факторам, а также легко подвергаются структурным модификациям [1,2]. В настоящей работе индолин-пирановые красители [3] стали прототипом для создания новых цианиновых производных на основе пиразола, в которых потенциально возможно внутримолекулярное нуклеофильное присоединение с образованием спиропиранового фрагмента. Была разработана общая методика синтеза данных соединений, включающая конденсацию пиразолиевых солей с активной метиленовой компонентой с рядом ароматических гидроксильных альдегидов в присутствии основания.



Для полученных соединений характерны фото-, сольвато- и ацидохромизм. Поглощение в УФ-области спектра наблюдается в диапазоне длин волн 225–245 нм с коэффициентом экстинкции 10^4 – $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Исследования на разных клеточных культурах показали низкую цитотоксичность полученных соединений, что открывает возможности к их применению в медицинской химии или в качестве биомаркеров.

Литература

1. Kortekaas L., Browne W.R., “The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome” // *Chemical Society Reviews*, 2019, v. 48, № 12, pp. 3406–3424.
2. Klajn R., “Spiropyran-based dynamic materials” // *Chemical Society Reviews*, 2014, v.43, №1, pp. 148–184.
3. Fischer E., Hirshberg Y., “Formation of coloured forms of spiropyranes by low-temperature irradiation” // *Journal of the Chemical Society*, 1952, pp. 4522–4524.

**Синтез пространственно-экранированной *o*-хинонкарбоновой кислоты****Жеребцов М. А.^{1,2}, Арсеньев М. В.¹, Чесноков С. А.¹, Черкасов В. К.^{1,2}**

Аспирант, 3 год

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

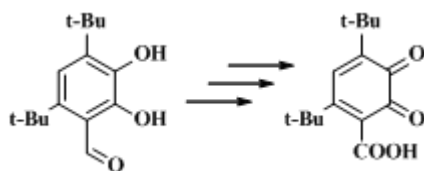
г. Нижний Новгород, Россия.

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

г. Нижний Новгород, Россия

E-mail: maxzen3108@mail.ru

Пирокатехины и *o*-хиноны составляют один из важных классов органических соединений биогенного происхождения и играют важную роль в метаболизме растений и живых организмов [1]. Повышенный интерес к пирокатехинам/*o*-хинонам вызван возможностью их использования в качестве исходных соединений в органическом синтезе [2] и применения в химии координационных соединений в качестве хелатирующих агентов [3, 4]. К классу пирокатехинов относятся катехолкарбоновые кислоты и производные на их основе. В настоящее время большое внимание уделено производным пирокатеховой кислоты, не имеющих стерических затруднений в бензольном кольце, при этом во всех соединениях данные лиганды присутствуют только в катехольной редокс-форме. Ранее описывались высокореакционные семихиноновые производные пирокатеховой кислоты, однако выделить данные соединения в окисленной форме не удавалось. Известно, что наличие объемных заместителей стабилизирует окисленную форму пирокатехинов и позволяет получать устойчивые соединения. В данной работе описан синтез пространственно-экранированной пирокатеховой кислоты, а также ее окисленной формы - *o*-хинонкарбоновой кислоты, которая может выступать в качестве редокс-активного лиганда при синтезе комплексных соединений с переходными и непереходными металлами.



Стартовым соединением для синтеза кислоты являлся ранее полученный 3,5-ди-*т*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегид. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90062.

Литература

1. Patil N., Jérôme C., Detrembleur C. Recent advances in the synthesis of catechol-derived (bio)polymers for applications in energy storage and environment // *Progress Polymer Science*. 2018, 82, 34-91.
2. Yang J., Stuart C. M. A., Kamperman M. Jack of all trades: versatile catechol crosslinking mechanisms // *Chemical Society Reviews*. 2014, 43(24), 8271-8298.
3. Pierpont C. G. Ligand redox activity and mixed valency in first-row transition-metal complexes containing tetrachlorocatecholate and radical tetrachlorosemiquinonate ligands // *Inorganic Chemistry*. 2011, 50(20), 9766-9772.
4. Luca O. R. Crabtree R. H. Redox-active ligands in catalysis // *Chemical Society Reviews*. 2013, 42(4), 1440-1459.



Новые подходы к синтезу производных пирролидина на основе превращений α -диазо- γ -лактамов

Жуковский Д.Д.,¹ Еремеева М.А.,¹ Бархатова Д.Д.¹

аспирант, 3 год аспирантуры

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: jukouskij@mail.ru

Скаффолды на основе лактамных циклов можно с уверенностью отнести к классу привилегированных структур для медицинской химии. Большое количество публикаций в высокорейтинговых журналах указывает на интерес научного сообщества к лактамам с различным размером цикла, в том числе к γ -лактамам. Фрагменты таких лактамов входят в состав многих биологически активных и природных соединений. Вместе с тем методы синтеза и функционализации γ -лактамов не обладают универсальностью, а многие производные удается получить только путем сложных многостадийных превращений.

В настоящей работе была предложена универсальная методология превращения γ -лактамов в их разнообразные α -замещенные производные через конверсию в соответствующие α -диазо- γ -лактамы. Был передоложен универсальный подход к синтезу таких соединений и исследована их стабильность. Полученные диазосоединения были введены в разнообразные реакции каталитического разложения (рис. 1) с получением широкого разнообразия α -замещенных, в том числе и спироциклических, лактамов.

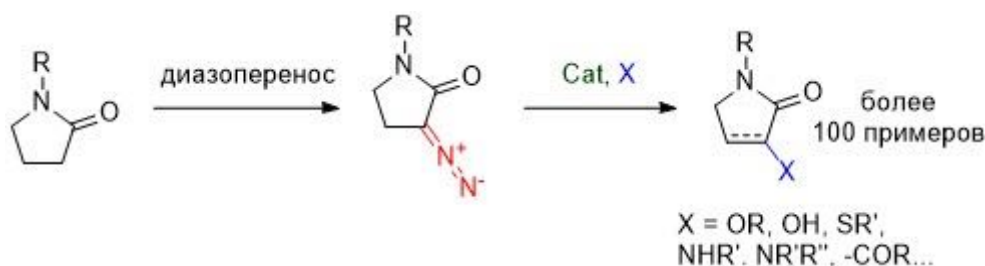


Рисунок 1. Общая методология α -функционализации γ -лактамов

В работе было убедительно показано, что использование диазохимического инструментария позволяет с легкостью α -функционализировать γ -лактамы. Практическая значимость исследования была подчеркнута выборочным исследованием биологической активности полученных соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-33-90016.



Дифференцирование гидроксильных групп для F/E,D – перехода в ряду простагландинов на примере клопростенола

Загитов В.В., Востриков Н.С.

Аспирант, 3 года обучения

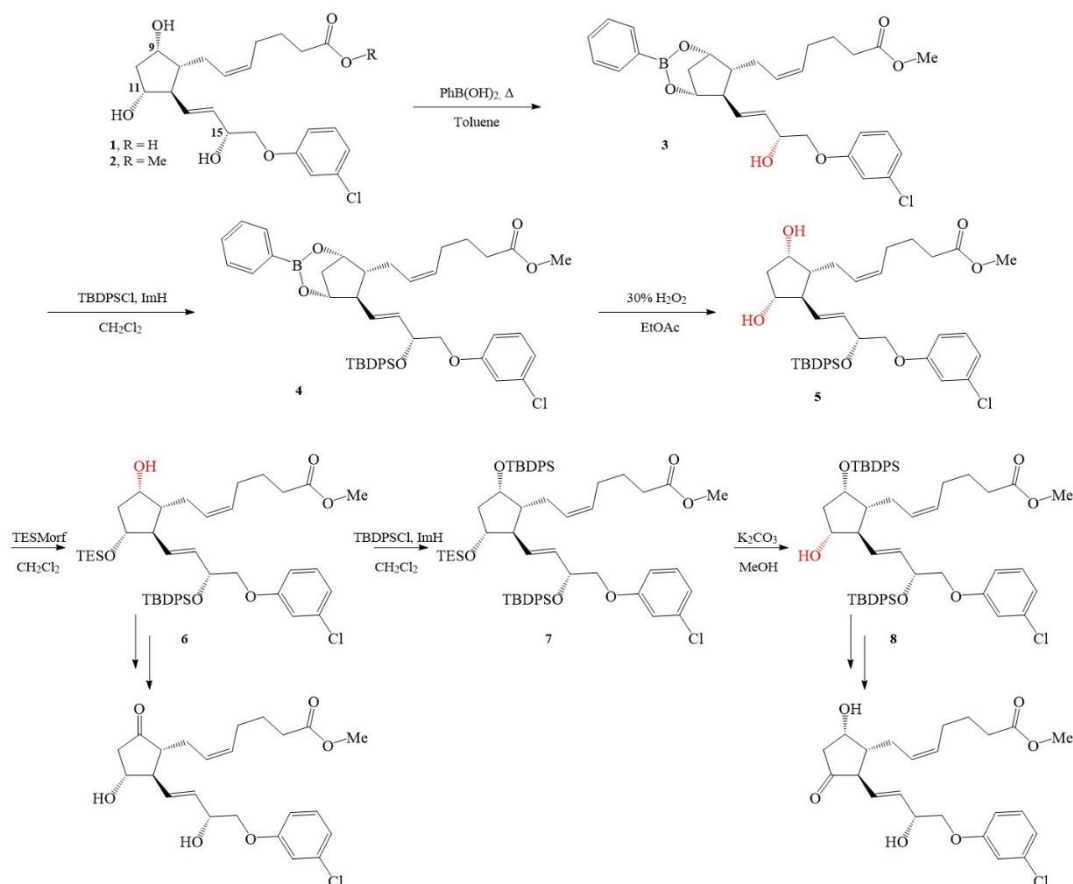
Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
лаборатория Синтеза низкомолекулярных биорегуляторов, Уфа, Россия

E-mail: zagitowadim@yandex.ru

Объектом исследования является молекула известного синтетического аналога простагландина F_{2α} – клопростенола **1**. Клопростенол коммерчески доступен, препараты на его основе широко используются в ветеринарии. По природе клопростенол, как и PGF_{2α} полигидроксикислота, здесь при модифицировании определенную трудность представляет дифференциация трёх гидроксильных групп в молекуле. Решение этой задачи является основным лейтмотивом данной работы.

9,11-гидроксильные группы метилового эфира клопростенола **2** действием фенилборной кислоты трансформировали в бициклическому фенилборнату **3**, из которого мы легко можем перейти через стадии постановки TBDPS- защитной группы и снятия фенилборната к диолу **5**.

Из диола **5** взаимодействием с триэтилсилилморфолином (TESMorf) был получен спирт **6** с одной незащищенной гидроксильной группой в положении 9. Далее через стадии **6** и **7** синтезировали блок со свободным гидроксильной группой в 11 положении. Спирты **6** и **8**, в каждом из которых свободна лишь одна гидроксильная группа, после окисления ведут к соответствующим хлорфенокси простагландинам E и D.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90114 Аспиранты.



Использование бензилиденимидазолонов для получения спироциклических тетрагидрохинолинов.

Зайцева Э.Р., Смирнов А.Ю.

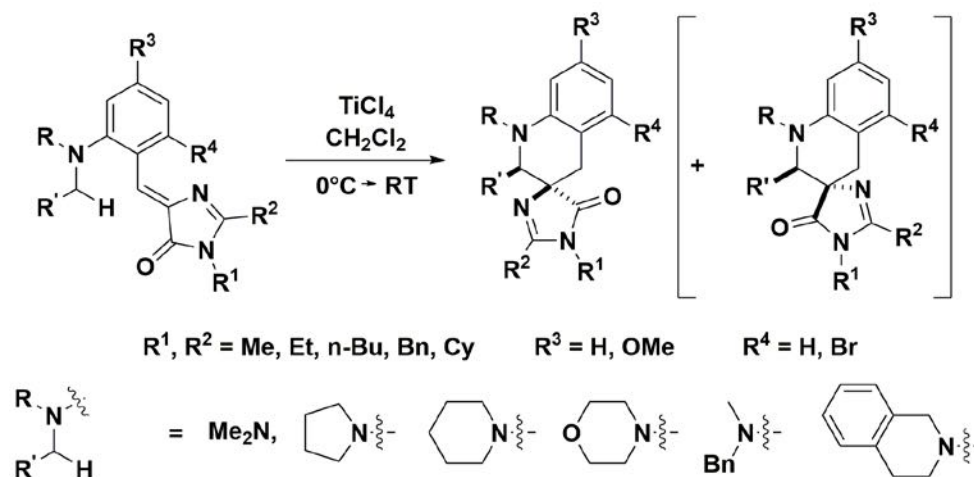
Студентка, 4 курс специалитета

Российский химико-технологический университет (РХТУ) имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

elvira19999@mail.ru

Одним из главных направлений исследований новых субстратов в медицинской химии является использование спироциклических биологически активных соединений. Важным методом синтеза подобных веществ являются реакции гидридного сдвига, за которыми следует внутримолекулярная циклизация.

В ходе своей работы мы обнаружили, что при обработке (2-аминобензилиден)-имидазолонов тетрахлоридом титана при комнатной температуре происходит образование спироциклических тетрагидрохинолинов с выходами вплоть до количественных. Данное превращение протекает в результате [1,5]-гидридного сдвига с последующей циклизацией.



В результате нами была синтезирована серия новых спироциклических соединений, которые были охарактеризованы методами ^1H и ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрией высокого разрешения. При использовании производных, кроме диметиламиновых, происходило образование диастереомерных продуктов, структура которых была дополнительно подтверждена методами двумерной спектроскопии HMBC и HSQC. Было показано, что преимущественно образуются диастереомеры RR/SS, диастереомерное соотношение достигало в некоторых случаях 7. Также в ходе нашей работы мы показали, что данная реакция является обратимой, а из полученных соединений путем гидролиза можно получить необычные спироциклические аминокислоты и их производные.





Реакции линейно-сопряженных енинов с аренами в суперкислоте CF₃SO₃H. Квантово-химические расчеты промежуточных протонированных форм енинов Заливацкая А.С.

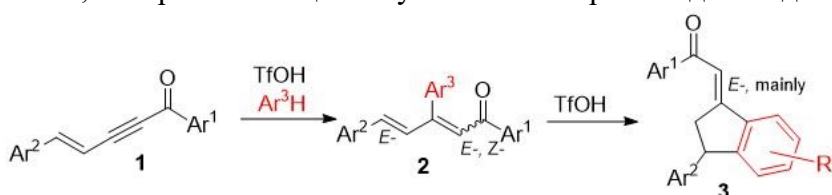
Ассистент кафедры химии

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М.
Кирова,

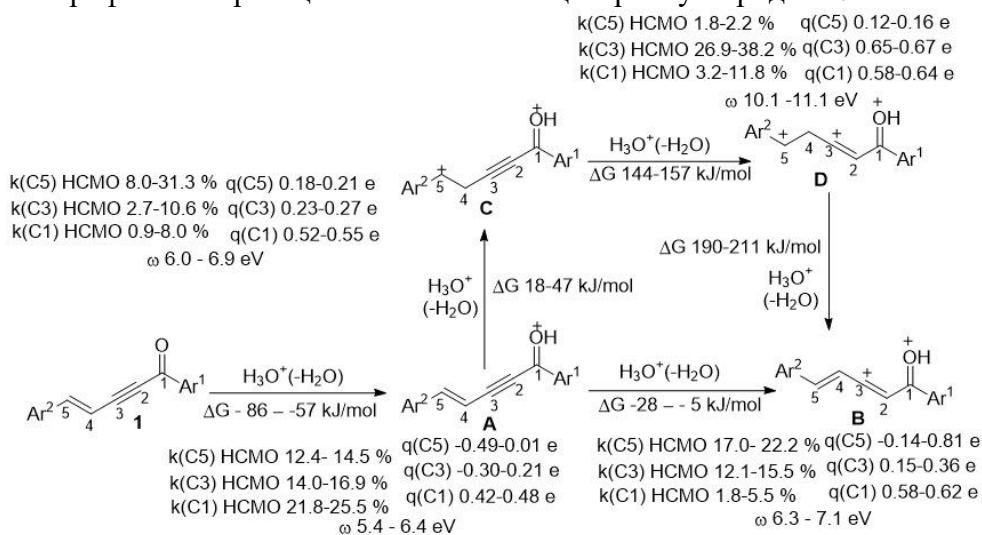
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anansaaaw@mail.ru

В настоящее время увеличивалось число работ, посвященных методам синтеза на основе линейных кросс-сопряженных енинов [1]. Такие структуры являются строительными блоками для синтеза различных классов соединений. Нами найдено, что линейно-сопряженные енины – 1,5-диарилпент-4-ен-2-ин-1-оны **1** – в реакциях с аренами в суперкислоте CF₃SO₃H сначала дают продукты гидроарилрования ацетиленовой связи **2**, которые затем циклизуются в оксопропилиден-инданы **3**.



С целью исследования механизма данной реакции были предприняты квантово-химические расчеты методом DFT промежуточных катионов **A**, **B**, **C** и **D**, генерируемых при протонировании енинов **1**. Были оценены: распределение заряда, орбитальные коэффициенты и электрофильные свойства таких частиц, а также ΔG_{298} реакций протонирования. Полученные данные показывают, что как по термодинамическим параметрам (ΔG_{298} реакций), так и по электронно-орбитальным характеристикам наиболее вероятными интермедиатами исследуемых реакций являются дикатионы **B**, имеющие электрофильный реакционноспособный центр на углероде C³.



Литература

1. A.A.Golovanov, I.S.Odin, S.S.Zlotskii, *Russ. Chem. Rev.*, 2019, **88**, 280-318.



Альфа-алкилирование производных природных соединений

Захаржевский М.А., Рябухин Д.С.

Сотрудник, выпускник магистратуры

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок – филиал
Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Санкт-
Петербург, Россия

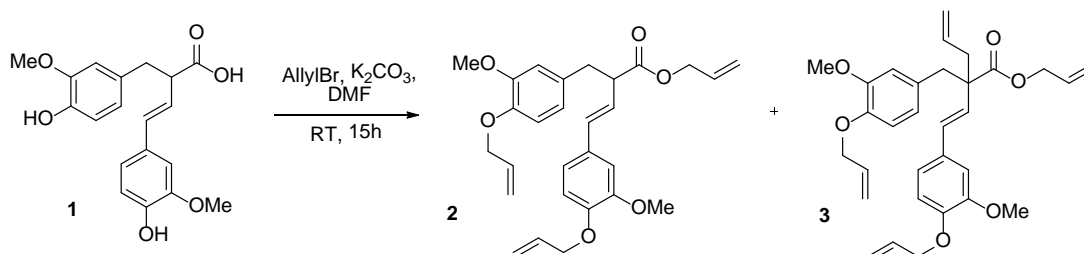
E-mail: zaxaroseres@yandex.ru

Последние несколько десятилетий являются свидетелями невероятного роста публикаций на тему алкилирования, важного органического преобразования для создания С-С связи. В последнее время основная часть открытий в этой области связана с катализом на переходных металлах и ферментативном катализе, а ресурсы простого основного катализа считают практически исчерпанными. Так алкилирование в основных условиях и/или в присутствии аминов являются способом модификации карбонильных соединений, а в то время, как разнообразных примеров *альфа*-алкилирования карбоксильных соединений в литературе мало, в массе своей реакции идут только в присутствии диизопропиламида лития (LDA). В данной работе мы представляем уникальную реакцию *альфа*-алкилирования карбоновой кислоты в основных условиях на примере одного из продуктов переработки природных лигнанов – производного бут-3-еновой кислоты **1**.

Лигнаны – ряд природных фенольных соединений, которые встречаются в экстрактах многих растений, от листьев чая и клубники до брокколи и чеснока. Но наибольшие их концентрации на данный момент обнаружены в сучках норвежской ели *Norway Spruce*. Важной отметить, что лигнаны содержат фенилпропановые единицы, в связи с чем их удобно использовать в качестве модельных соединений при разработке модификаций биоразлагаемого полимера лигнина.

Реакция проводилась в диметилформамиде, в присутствии поташа, с аллилбромидом в качестве алкилирующего агента при комнатной температуре. При кратном избытке аллилбромид (7.5 экв.) наблюдалось селективное образование продукта **3** с выходом 40%, вместо ожидаемого триаллилзамещенного вещества **2**. Структура продукта была подтверждена различными методами масс-спектрологии и ЯМР. При эквимолярной загрузке аллилбромид на каждую гидроксильную группу, все-таки удалось получить соединение **2** с выходом лишь 7%. Даже в этом случае основным продуктом оставалось вещество **3** с выходом 39%. Использование йодистого метила в качестве алкилирующего агента, в аналогичных условиях и 10 кратном избытке CH_3I , приводит селективно только к производному структуры **2** с количественным выходом до 95%. Механизм данной реакции находится на стадии доказательства. Для этого предложена серия исследований, включающая работу с набором модельных соединений, а также выделение интермедиатов и квантово-химические расчеты.

Схема 1



В заключении хочется отметить, что данная работа имеет очень высокую как фундаментальную, так и практическую ценность, так как несмотря на то что катализируемое алкилирование представляет собой активно развивающуюся область, данная работа является по нашему мнению важным примером основного катализа реакций *альфа*-алкилирования карбоновых кислот в обычных условиях с доступными реагентами.



Синтез 3-алкиламинопроизводных 1,2,4-триазола.

Захарова М. А.

Студент, 1 курс магистратура

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт Тонких Химических Технологий им. М.В. Ломоносова,

Пр-т. Вернадского, 78, 119454, Москва, Россия

E-mail: matildafox@mail.ru

Механизмом действия гербицида 3-амино-1,2,4-триазола (3-АТ, амитрола), является ингибирование фермента имидазолглицерофосфат дегидратазы (IGPD).[1] Этот фермент присутствует у растений и бактерий, но отсутствует у млекопитающих, что делает его привлекательной целью антимикробной терапии.[2,3] Нашей задачей был поиск возможных ингибиторов IGPD в ряду мало изученных 3-алкиламинопроизводных 1,2,4-триазола. Прямое алкилирование экзоциклической аминогруппы 3-амино-1,2,4-триазола невозможно, потому мы выбрали синтетическую схему, основанную на циклизации N1-замещённых амингуанидинов **3** (рис 1).

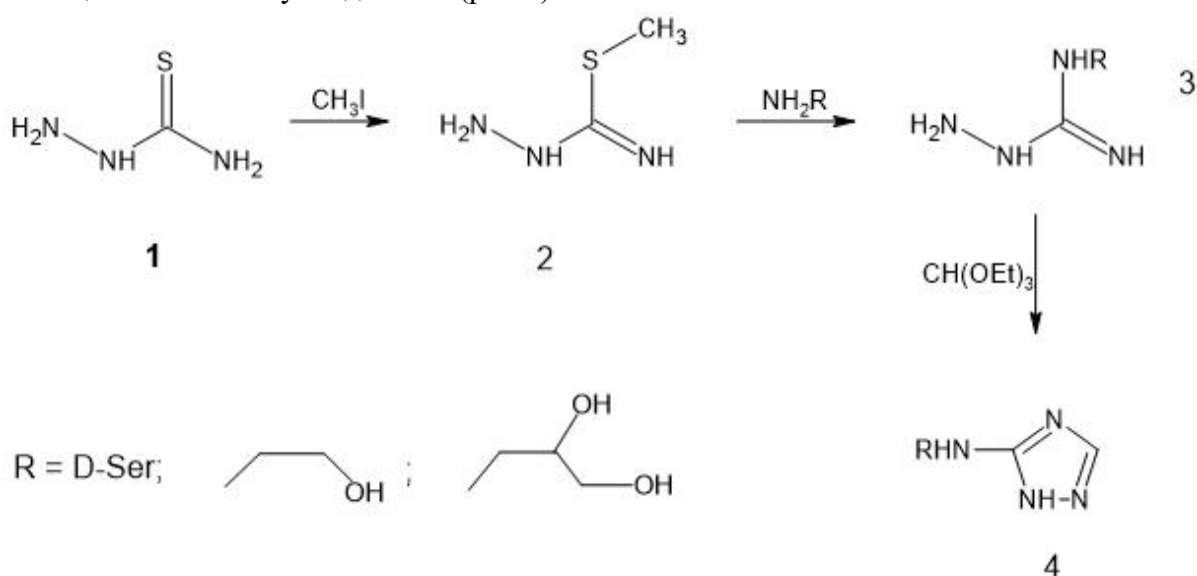


Рисунок 1. Схема синтеза 3-алкиламин 1,2,4-триазола.

S-Метил изотиосемикарбазид **2**, получаемый взаимодействием тиосемикарбазида **1** с метилиодидом, реагирует с первичными аминами, давая N1-замещённые амингуанидины **3**. Их можно превратить в целевые соединения **4** нагреванием с триэтилортоформиатом. 3-Алкиламинопроизводные 1,2,4-триазола **4** были получены с выходами 50-70% и охарактеризованы физико-химическими методами. Исследование ингибиторной активности полученных соединений планируется в сотрудничестве с институтом биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова.

Автор выражает благодарность доц.,к.х.н. Чудинову М.В. за помощь в подготовке тезисов.

Список литературы.

1. Tekaia F, Latge JP. *Aspergillus fumigatus*: saprophyte or pathogen? // *Curr Opin Microbiol*. 2005. V. 8. P. 385-392
2. Ahangar M. S., Vyas R., Nasir N., Biswal B. K. Structures of native, substrate-bound and inhibited forms of mycobacterium tuberculosis imidazoleglycerol-phosphate dehydratase.// *Biological crystallography*. 2013. P. 2461- 2467.
3. Dietl A. M., Amich J., Leal S., Beckmann N., Binder U., Beilhack A., Pearlman E., Haas H. Histidine biosynthesis plays a crucial role in metal homeostasis and virulence of *Aspergillus fumigatus*. // *Taylor and Francis*. 2013. V. 7. P. 465-476.



Самосборка, структура и спектральные свойства супрамолекулярных комплексов бис(аза-18-краун-6)-содержащего диенона с диаммиопропильным производным дипиридилэтилена

Здоровенко И.П.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

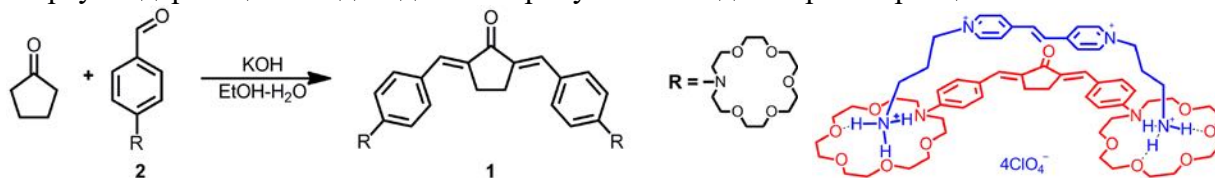
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия
E-mail: ilia.zdorovenko@gmail.com

Комплексы с переносом заряда на основе органических соединений рассматриваются в качестве перспективных компонентов электронных молекулярных устройств для эффективного преобразования солнечной энергии, фотохромных материалов, фотоактивных переключателей в оптоэлектронике, оптических хемосенсоров. В этой связи несомненный интерес представляют бисазакраунсодержащие диеноны, сочетающие в своей структуре хромофорный и ионофорный фрагменты.

Целью данной работы был синтез бис(аза-18-краун-6)-содержащего диенона ряда циклопентанона (**1**) и изучение особенностей его комплексообразования с катионами Ca^{2+} , тетраперхлоратом диаммиопропильного производного дипиридилэтилена.

Бисазакраунсодержащий диенон **1** был получен конденсацией циклопентанона с азакраунсодержащим альдегидом **2** в присутствии водного раствора щелочи.



Строение полученного диенона **1** было установлено с помощью ЯМР-, ИК-, электронной спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа. Комплексообразование диенона **1** с диаммиопропильным производным дипиридилэтилена и катионами Ca^{2+} исследовано методами электронной и ^1H ЯМР-спектроскопии. Установлено, что бисазакраунсодержащий диенон **1** с катионами Ca^{2+} образует устойчивые комплексы состава 1:1 и 1:2, с диаммиопропильным производным дипиридилэтилена образуется псевдоциклический комплекс стехиометрии 1:1. При комплексообразовании диенона **1** с производным дипиридилэтилена наблюдалось тушение флуоресценции **1**, что свидетельствует об образовании комплекса с переносом заряда [1], при добавлении катионов Ca^{2+} комплекс с переносом заряда разрушался, при этом наблюдалось разгорание флуоресценции **1**.

Методами спектрофотометрического и флуоресцентного титрования были определены константы устойчивости образующихся комплексов.

Бисазакраунсодержащие диеноны и супрамолекулярные системы на их основе могут использоваться для определения присутствия ионов металлов и органических катионов в окружающей среде и биологических жидкостях, что открывает возможности для их использования в аналитических целях.

Примечание. Автор выражает благодарность научным руководителям к.х.н. М.В. Фоминой и чл.-корр. РАН С.П. Грому.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00020).

Литература

1. Vedernikov, A.I.; Ushakov, E.N., Efremova A.A. et al. Synthesis, Structure, and Properties of Supramolecular Charge-Transfer Complexes between Bis(18-crown-6)stilbene and Ammonioalkyl Derivatives of 4,4'-Bipyridine and 2,7-Diazapyrene // J. Org. Chem. 2011, v. 76. p. 6768–6779.

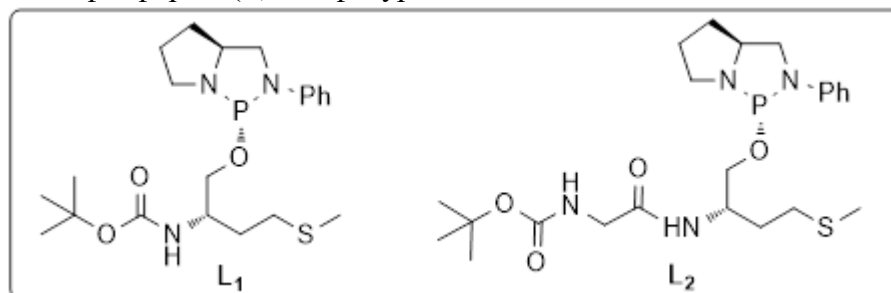
P*,S*-бидентатные диамидофосфиты на основе β-гидроксиамидов в Pd-катализируемом асимметрическом аллилировании*Зимарев В.С., Гулюкина Н.С.**

Аспирант, 1 года обучения

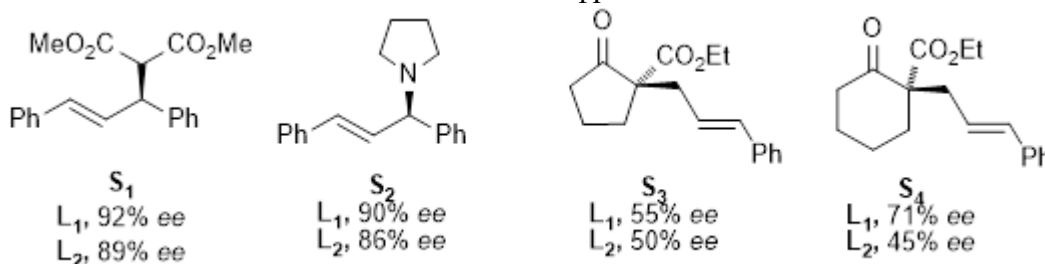
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: zimarjovvladislav@gmail.com

Среди хиральных фосфорсодержащих лигандов диамидофосфиты представляют собой многообещающую группу асимметрических индукторов: они могут быть легко получены из доступных хиральных предшественников, а также обладают высокой устойчивостью.[1] При этом введение в состав лиганда дополнительного *S*-донорного центра открывает новые возможности, поскольку *P,S*-лиганды обладают выраженной хелатообразующей способностью, различающимися *транс*-эффектом и стерическими требованиями *P*- и *S*-донорных центров.[2]

Из доступных исходных аминокислот – (*L*)-метионина (содержащего сульфидный донорный центр), (*L*)-глутаминовой кислоты, и глицина – нами получены два *P*,S*-бидентатных лиганда – **L**_{1,2}, содержащие диамидофосфитный *P**-донорный центр и экзоциклические фрагменты от *N*-Вос-1,2-аминоспирта или псевдодипептида. Жесткий (5*S*)-3-фенил-1,3-диаза-2-фосфабицикло-[3.3.0]октановый цикл обеспечивает закрепление атома фосфора в (*R*)-конфигурации.



Лиганды обеспечивают до 92% *ee* в Pd-катализируемом алкилировании *rac*-(*E*)-1,3-дифенилаллил этилкарбоната диметилмалонатом (продукт **S**₁), а также до 90% *ee* при аминировании этого субстрата пирролидином (продукт **S**₂). В Pd-катализируемом алкилировании циннамилацетата β-кетозэфирами достигнуты значения до 55% и 71% *ee* (продукты **S**₃, **S**₄). Во всех случаях в качестве предкатализатора использовался [Pd(π -аллил)Cl]₂. Несколько более выраженной стереодифференцирующей способностью обладает лиганд **L**₁ с меньшим экзоциклическим фрагментом.

**Литература**

1. M. J. Bravo, R. M. Ceder, A. Grabulosa, G. Muller, M. Rocamora, M. Font-Bardia, J. Organomet. Chem., 2017, 830, 42
2. J. Margalef, C. Borrás, S. Alegre, E. Alberico, O. Pamies, M. Dieguez, ChemCatChem, 2019, 11, 2142

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

Синтез, свойства и применение в катализе радикальной полимеризации новых рутениевых комплексов моно- и дизамещенных карборанов

Зими́на А.М., Дерендяева М.А.

Аспирант 2 года обучения

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет

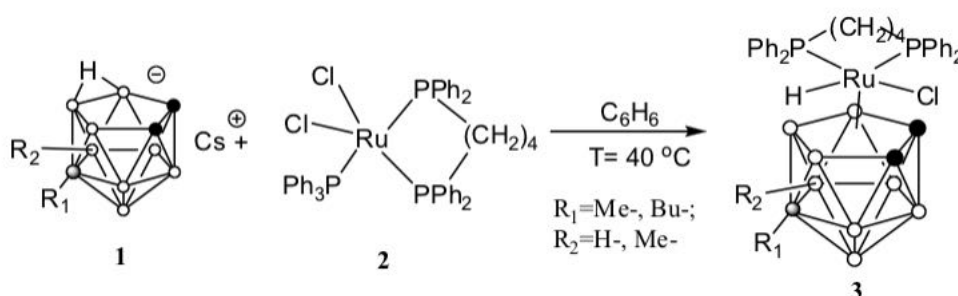
им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: asyab669pn@gmail.com

Анализ современной научной литературы однозначно свидетельствует о том, что одной из наиболее перспективных и практически значимых областей применения координационных соединений является катализ различных процессов органического синтеза. К ним, в частности, относится полимеризация виниловых мономеров по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Установлено, что активность металлокомплексов в катализе контролируемой радикальной полимеризации в значительной степени зависит от лигандного окружения металла. Так, например, введение электронодонорных заместителей в стабилизирующие металл лиганды позволяет существенно увеличить скорость процесса и степень контроля над ним, а также снизить концентрацию вводимого катализатора.

В данной работе подобный подход применен для увеличения эффективности каталитических систем на основе карборановых кластеров рутения. Нами проведен синтез новых рутенакарборановых кластеров, содержащих алкильные заместители при 5 и 6 атомах бора в корзине.

Наличие алкильных заместителей в указанных положениях делает невозможным образование *экзо-нидо*-комплексов, являющихся ключевыми прекурсорами для получения целевых *клого*-продуктов [1]. В связи с чем, для синтеза замещенных *клого*-производных была подобрана альтернативная методика, в которой в качестве исходного соединения выступал известный хлорсодержащий комплекс рутения с хелатным дифосфиновым лигандом **2**. Взаимодействие указанного металлокомплекса с цезиевыми солями замещенных *нидо*-карборанов позволило получить серию комплексов рутения (IV), представляющих интерес в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации.



Установлено, что термоллиз соединения **3** в течение 5 часов в толуоле при температуре 110°C в присутствии небольшого количества четыреххлористого углерода позволил выделить кластеры рутения (III), содержащие в своей структуре *орто*-фениленциклоборированные фрагменты, аналогичные полученным ранее [2]. Выделенные комплексы очищены и выделены в виде желтых кристаллов и охарактеризованы методом времяпролетной масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что применение полученных соединений в катализе полимеризации позволяет добиться улучшения степени контроля над процессом.

Литература

1. Е. В. Колякина, И. Д. Гришин, Д. Н. Чередилин, Ф. М. Долгушин., И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин, *Изв. АН. Сер.хим.*, **2006**, 1, 85.
2. I.D. Grishin, D.I. D'yachihin, A.V. Piskunov, F.M. Dolgushin, A. F. Smol'yakov, M.M. P'in, V.A. Davankov, I.T. Chizhevsky, D.F. Grishin, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7574–7585.



Синтез двойных конъюгатов гормональных и цитостатических препаратов на основе лигандов простатического специфического мембранного антигена.

Зык Н.Ю., Мачулкин А.Э.

Студент, 6 курс специалитета

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: Zyknikola@gmail.com

Рак предстательной железы (РПЖ) является вторым по распространённости онкологическим заболеванием среди мужчин (14,1%) и пятым по смертности (6,8%). При этом существующие на данный момент методы терапии (хирургическое вмешательство, радиотерапия, гормональная терапия и химиотерапия) обладают значительным набором побочных эффектов. Таким образом, создание новых препаратов для терапии РПЖ является крайне актуальной задачей на данный момент.

Комбинационная терапия – подход, который уже значительное время исследуется многими коллективами учёных по всему миру для лечения онкологических заболеваний в том числе РПЖ. Одной из идей, лежащих в основе такой терапии, является достижение синергетического эффекта между препаратами с разными механизмами терапевтического действия. Например, между препаратами гормональной терапии (такими как абиратерон или энзалутамид) и цитостатическими препаратами (доцетаксел или монотетиллауритатин Е).

В сочетании с существующими средствами для адресной доставки препаратов в клетки РПЖ, а именно, лигандами на основе ингибитора простатического специфического мембранного антигена (ПСМА) уже создано значительное количество моноконъюгатов с терапевтическими препаратами [1,2] и двойных конъюгатов с различными диагностическими агентами[3].



В данной работе была разработана и оптимизирована синтетическая схема для создания двойного конъюгата лиганда ПСМА и терапевтических агентов цитостатического и гормонального действия. Полученное соединение было охарактеризовано с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Также, для полученного бимодального конъюгата были проведены *in vitro* исследования цитотоксичности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70089.

Литература

1. Machulkin, A. E. et al. Synthesis and biological evaluation of PSMA-targeting paclitaxel conjugates // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2019, Vol. 29 (16). pp. 2229-2235.
2. Мачулкин, А.Э., и др. Средство пептидной природы, включающее ПСМА-связывающий лиганд на основе производного мочевины, способ его получения и применений для получения конъюгата с лекарственным и диагностическим агентом // RU2697519C1.
3. Baranski, A. C. et al. PSMA-11–Derived Dual-Labeled PSMA Inhibitors for Preoperative PET Imaging and Precise Fluorescence-Guided Surgery of Prostate Cancer // *Journal of Nuclear Medicine*, 2018, Vol. 59 (4). pp. 639–645.



**Синтез спиропиранов для получения фотохромных функциональных материалов****Изъюрова А. Н.**

Студентка, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет),

факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

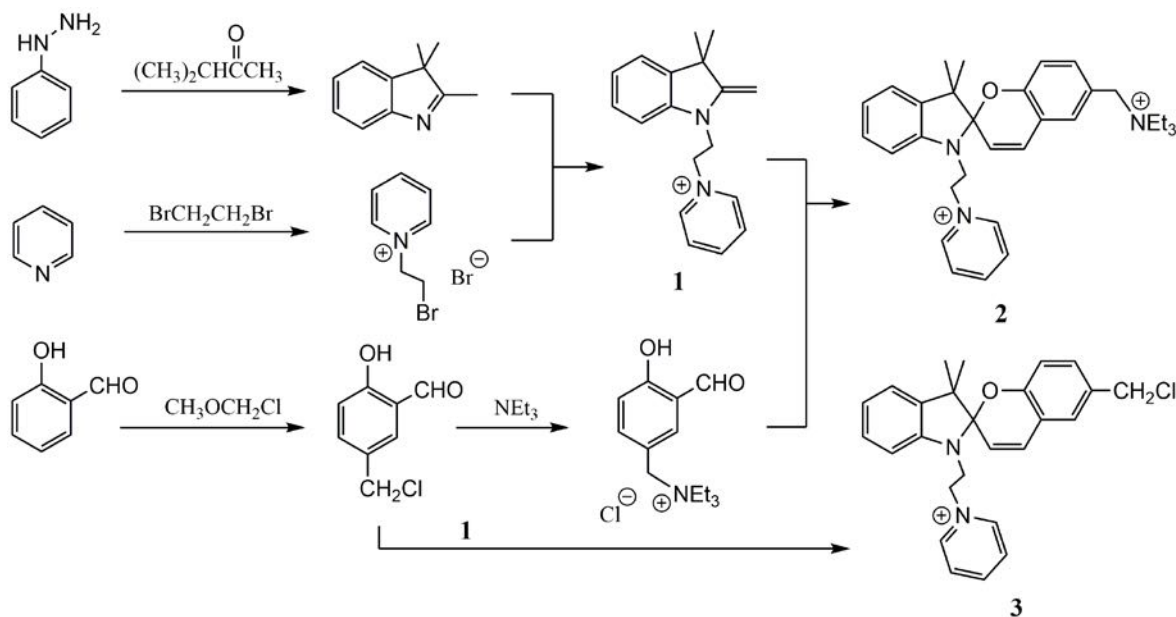
E-mail: izuyrova.anastasiya@gmail.com

Спиропираны – органические соединения, известные своими фотохромными свойствами. Фотохромные соединения на основе спиропиранов могут применяться для оптической записи данных, создания фотопереключателей, светофильтров, а также для обнаружения различных частиц и молекул [1, 2].

Для расширения областей применения спиропиранов необходимо разработать методы синтеза их производных, содержащих реакционноспособные функциональные группы. Такие спиропираны можно использовать для модификации полимерных цепей, биомакромолекул, неорганических наночастиц и других субстратов [3].

В качестве реакционноспособных функциональных групп могут выступать галогены, доступные для нуклеофильного замещения, или заместители с четвертичным азотом, модификация которых возможна за счет формирования нековалентных связей при солеобразовании.

В соответствии с этой задачей мы изучили синтез спиропиранов **2** и **3** из доступных исходных веществ. Основные этапы синтеза приведены на схеме:



Полученные нами спиропираны содержат четвертичный пиридиновый азот, а также хлорметильную или триэтиламмониевую группу. В дальнейшем планируется изучить возможность применения синтезированных спиропиранов для получения фотохромных функциональных материалов.

Литература

1. Ali A. A., Kharbash R., Kim Y. Chemo- and biosensing applications of spiroirane and its derivatives – A review // *Analytica Chimica Acta*. 2020, №1110(5), p. 199-223.
2. Lukyanov B. S., Lukyanova M. B. Spiroiranes: Synthesis, Properties, and Application (Review) // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2005, №41 (3), p. 281-311.
3. Klajn R. Spiroirane-based dynamic materials // *Chemical Society Reviews*. 2014, №43(1), p. 148-184.



Синтез производных ангуциклинов, перегруппированных по С-кольцу**Иконникова В.А.,^{1,2} Михайлов А.А.²**

Студент, 2 курс специалитета

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия² Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А.

Овчинникова, Москва, Россия

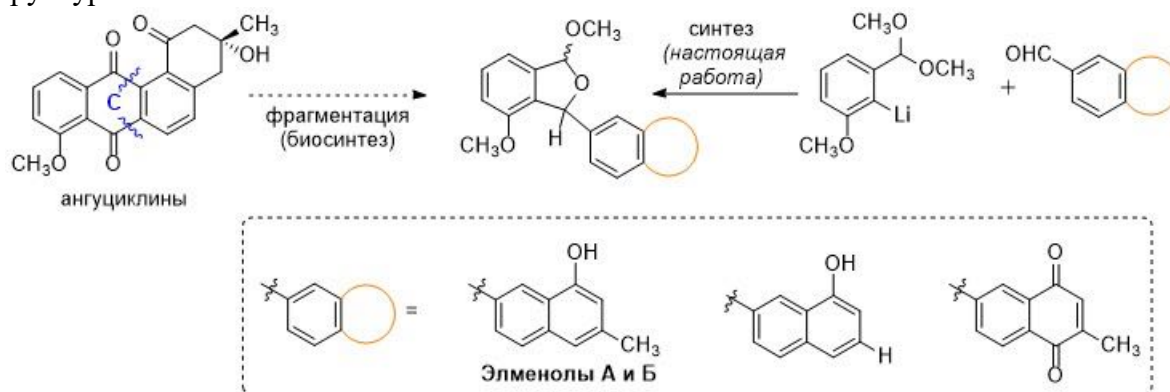
E-mail: victoriaikonnikova@yandex.ru

В современном мире все большую значимость приобретает проблема возникновения резистентности бактерий к антибиотикам, борьба с которой стимулирует поиск новых антибактериальных агентов.

Одним из основных поставщиков антибиотиков для человечества являются актинобактерии. Ангуциклины представляют собой один из важнейших классов вторичных метаболитов последних и обладают высокой активностью [1, 2].

Интерес нашей группы привлекли многочисленные производные, в которых ангуциклиновая структура оказывается разомкнутой по кольцу С [3]. До недавнего времени практически ничего не было известно ни об их биосинтезе, ни о биологических процессах, в которых они задействованы.

В рамках данной работы перед нами стояла задача изучить соединения структуры Элменолов А и Б [4] и проследить насколько для этих производных сохраняется антибактериальная активность. Для этого нами был разработан унифицированный подход к их полному синтезу, а также синтезу ряда аналогов как природного, так неприродного происхождения. Ключевым превращением разработанного подхода является нуклеофильное присоединение орто-литированного производного диметилацеталя 3-метоксибензальдегида к соответствующим альдегидам нафталинового ряда. В настоящее время ведутся работы по изучению зависимости активности от структурных свойств.



Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (МК-736.2021.1.3).

Литература

1. Rohr J., Thiericke R. Angucycline group antibiotics //Natural product reports. 1992. №9(2). p. 103-137.
2. Kharel M. K. et al. Angucyclines: Biosynthesis, mode-of-action, new natural products, and synthesis //Natural product reports. 2012. №29(2). p. 264-325.
3. Mikhaylov A. A., Ikonnikova V. A., Solyev P. N. Disclosing biosynthetic connections and functions of atypical angucyclinones with a fragmented C-ring //Natural Product Reports. 2021 doi: 10.1039/D0NP00082E
4. Tsukahara K. et al. Novel cytotoxic isobenzofuran derivatives from Streptomyces sp. IFM 11490 //Tetrahedron letters. 2015. №56 (46). p. 6345-6347.



Синтез семичленных циклических систем путем каскадных реакций СН-кислот с диметилацетилендикарбоксилатом

Ильющенко М.К.^{1,2}

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

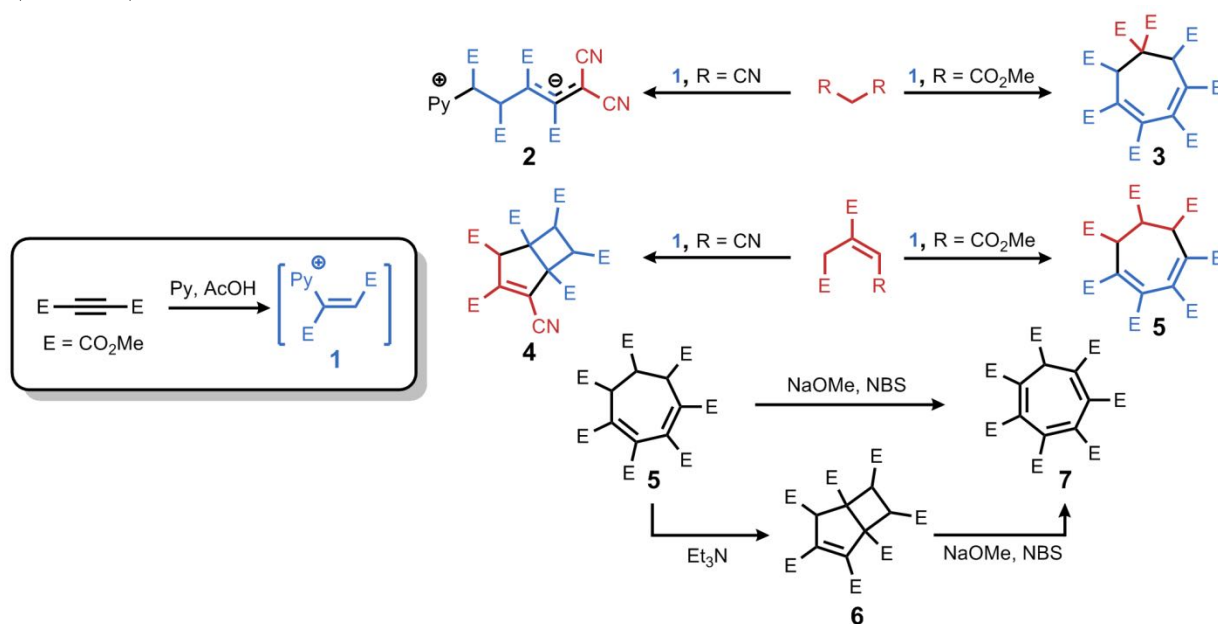
E-mail: motissyat@gmail.com

В настоящее время активно исследуются каскадные реакции, ведущие к образованию циклогептатриенового фрагмента. Соединения этого класса с большим числом акцепторных групп демонстрируют уникальные химические свойства и являются предшественниками потенциально ценных соединений. Также интерес представляет изучение каскадных реакций, позволяющих за один или два шага образовать сложный углеродный скелет из достаточно простых исходных молекул.

Ключевой стадией в синтезе соединений с циклогептатриеновым фрагментом является генерация электрофильного интермедиата **1** из диметилацетилендикарбоксилата в присутствии пиридина и уксусной кислоты [1]. Нами были исследованы реакции, в которых в качестве нуклеофильного компонента использованы малононитрил, триметилаконитат и диметил(цианометилиден)сукцинат.

Известно, что с помощью диметилмалоната и интермедиата **1** можно синтезировать диен **3**. Тем не менее, в случае малононитрила каскад реакций обрывается на более ранней стадии, образуя нереакционноспособный цвиттер-ион **2**. По-видимому, его повышенная устойчивость вызвана достаточно высокой стабильностью анионного центра в присутствии двух электроноакцепторных цианогрупп.

Больших результатов удалось достичь, используя производные аконитовой кислоты. С помощью триметилаконитата был синтезирован диен **5**, который далее превращается либо в бициклическое соединение **6**, либо в гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен **7**. Из диметил(цианометилиден)сукцината образуется только соединение **4**. Как и в случае цвиттер-иона **3**, промежуточно образующийся диен, аналогичный **2**, обладает повышенной кислотностью и, как следствие, склонностью к внутримолекулярной циклизации.



Литература

1. R. F. Salikov, K. P. Trainov, D. N. Platonov, A. Y. Belyy, Y. V. Tomilov, Eur. J. Org. Chem. 2018, 2018, 5065–5068



[2+5]-Циклоприсоединение 2-арилиден-3-дiazосукцинимидов к нитрилам — новый путь к конденсированным азепинам

Инютина А.К., Дарьин Д.В., Кантин Г.П., Красавин М.Ю.

Студент, 2 курс магистратуры

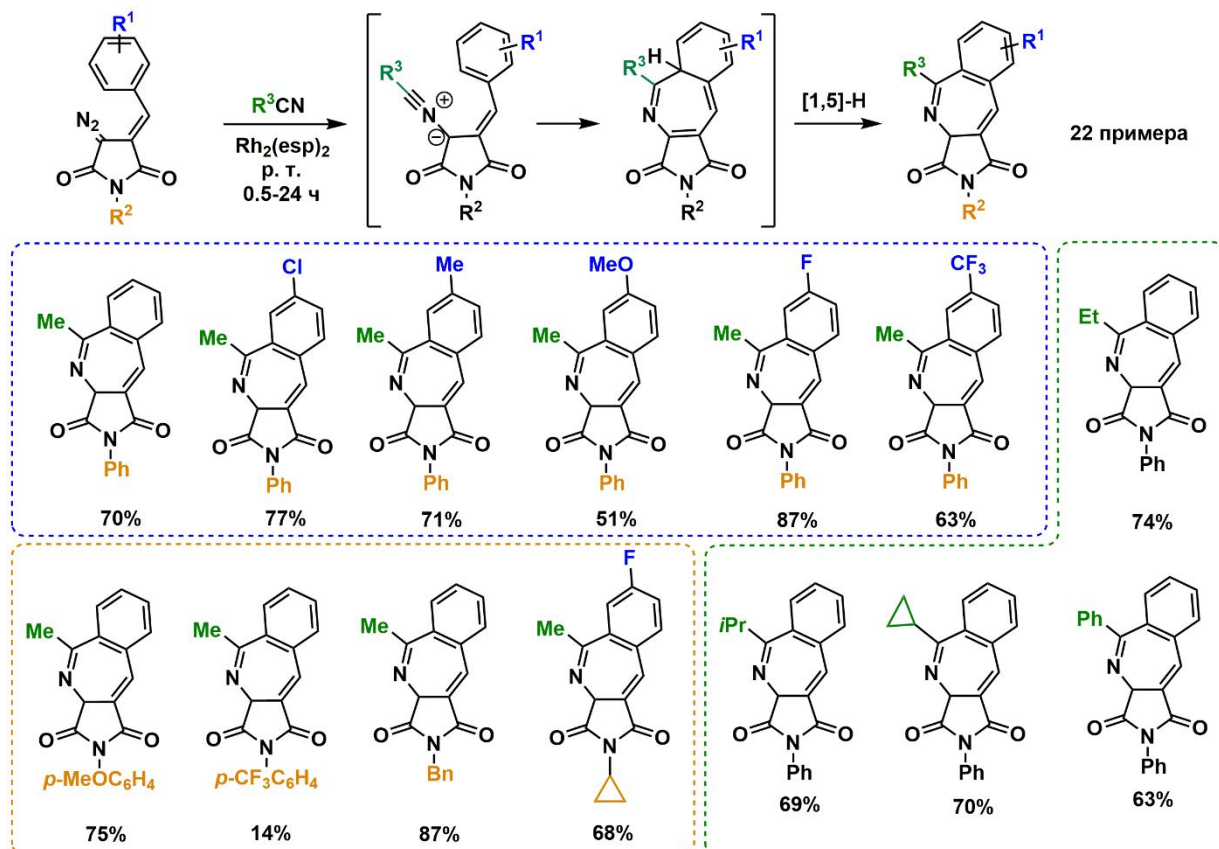
Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ann.inyutina@gmail.com

3-Диазо-4-бензилиден-сукцинимиды — новый класс diaзосоединений, сочетающий в себе гетероциклический и винильный фрагменты, совокупность структурных и электронных свойств которых обуславливают уникальный профиль реакционной способности этих соединений [1]. Так, нами было обнаружено, что характерное для большинства diaзосоединений взаимодействие с нитрилами с образованием оксазолов, в случае данных субстратов приводит к другим продуктам — азепинам.

Реакция проводилась в среде соответствующего нитрила в присутствии $Rh_2(esp)_2$. Решающее влияние на выход азепинов оказывают заместители в исходном diaзосоединении: наилучшие результаты были достигнуты при наличии в бензилиденовом фрагменте относительно электронейтральных заместителей (F, Cl, Me) и отсутствии акцепторных групп в суццинимидном.



Реакция толерантна к структуре нитрила. Лишь в случае бензонитрила выход оказался несколько ниже.

Предполагаемый механизм реакции включает образование нитрил-илида, его циклизацию и последующую [1,5]-H сигматропную перегруппировку, приводящую к полученным продуктам.

Литература

1. Dar'in, D. et al. Spirocyclizations Involving Oxonium Ylides Derived from Cyclic α -Diazocarbonyl Compounds: An Entry into 6-Oxa-2-azaspiro[4.5]decane Scaffold // The Journal of Organic Chemistry, 2020, №85, p. 15586–15599.

**Направленная каталитическая сборка непредельных циклофанов****Ишбулатов И.В., Ляхов П.А., Валиева Д.Р., Исламов И.И.**

Аспирант, 1 курс

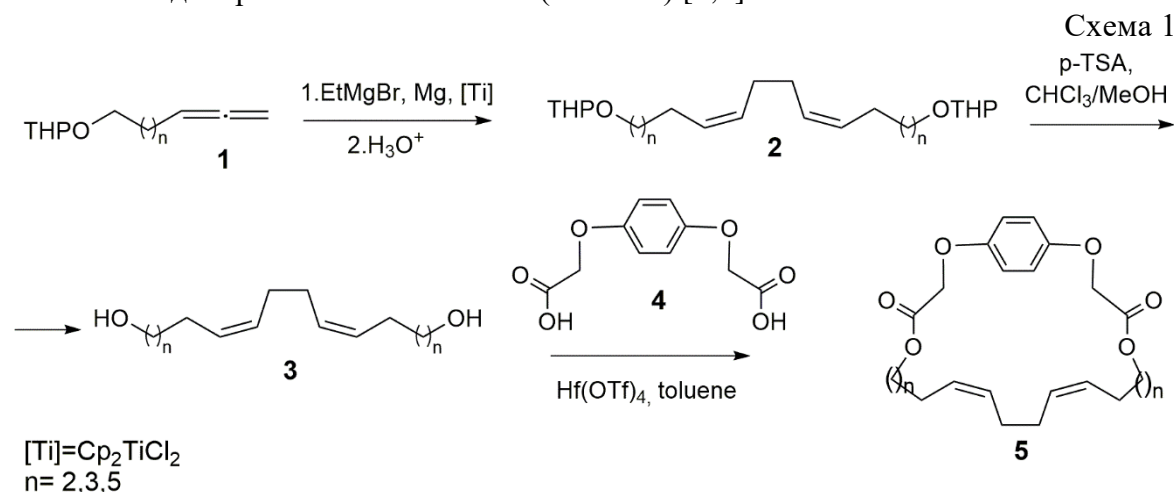
Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: mr.ishbulatoff@yandex.ru

В последние 15-20 лет наблюдается значительный интерес к ароматическим макроциклическим соединениям - циклофанам, представляющим собой мостиковые системы, которые содержат ароматические или гетероароматические кольца, соединенные между собой алифатическими цепочками. Данный вид макролидов находит широкое применение в различных областях промышленности, включая супрамолекулярную химию, материаловедение, катализ, а также фармацевтику [1].

В настоящем докладе приводится оригинальная схема синтеза ранее неописанных непредельных циклофанов, содержащих 1Z,5Z-диеновый фрагмент и представляющих интерес в качестве основы для получения современных противоопухолевых и антибактериальных препаратов.

Стратегия получения целевых циклофанов **5** включает последовательный синтез α,ω -алка- $nZ,(n+4)Z$ -диендиолов (1,12-додека-4Z,8Z-диендиол, 1,14-тетрадека-5Z,9Z-диендиол, 1,18-октадека-7Z,11Z-диендиол), основанный на применении разработанных нами реакций Ti-катализируемого межмолекулярного гомоцикломагнирования O-содержащих 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра, и введение последних в реакцию каталитической межмолекулярной этерификации с ароматической дикарбоновой кислотой **4** (Схема 1) [2,3].



Структура синтезированных циклофанов **5** доказана и полностью охарактеризована с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения и ЯМР спектроскопии ¹H, ¹³C, а также двумерных гетероядерных корреляционных экспериментов (HSQC, HMBC).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 20-03-00694) и гранта Президента РФ (Проект МК-126.2021.1.3.)

Литература

1. Kotha, S., Shirbhate, M.E., Waghule, G.T. Selected synthetic strategies to cyclophanes // Beilstein J. Org. Chem., 2015, №11, p.1274–1331.
2. D'yakonov, V.A., Islamov, I.I., Dzhemileva, L.U., Khusainova, E.M., Yunusbaeva, M.M., Dzhemilev, U.M. Targeted synthesis of macrodiolides containing bis-methylene-separated Z-double bonds and their antitumor activity *in vitro* // Tetrahedron, 2018, 74, p. 4606-4612.
3. Dzhemileva, L.U., D'yakonov, V.A., Islamov, I.I., Unusbaeva, M.M., Dzhemilev, U.M. New 1Z,5Z-diene macrodiolides: Catalytic synthesis, anticancer activity, induction of mitochondrial apoptosis, and effect on the cell cycle // Bioorganic Chemistry, 2020, 99, p. 103832.





Кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение *N*-карбохолестероксиазепина к 1,3-диинам в синтезе новых 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов

Кадикова Г.Н.

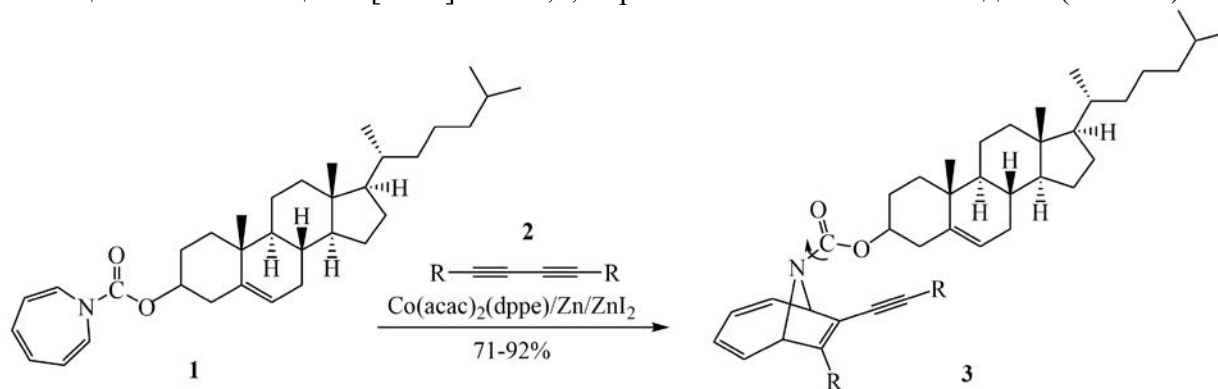
Старший научный сотрудник

Институт нефтехимии и катализа РАН,

лаборатория каталитического синтеза, Уфа, Россия

E-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

Ранее [1-3] нами был разработан эффективный метод синтеза 9-азабицикло[4.2.1]нонади(три)енов на основе кобальт(I)-катализируемого циклоприсоединения *N*-карбоэтокси(фенокси)азепинов к 1,2-диенам, алкинам и 1,3-диинам. Следует отметить, что 9-азабицикло[4.2.1]нонановый остов является основным структурным элементом ряда ценных биологически активных алкалоидов (анатоксин-а, пиннамин, бис-гомо-эпибатидин) [4]. Азепиновый фрагмент формирует составную часть важных лекарственных соединений, например, психотропных препаратов (кломипрамин, карбамазепин, нитразепам, феназепам, диазепам), широко используемых в мировой медицине. В развитие указанных исследований по синтезу новых 9-азабицикло[4.2.1]нонанов мы впервые изучили каталитическое циклоприсоединение *N*-карбохолестероксиазепина к 1,3-диинам. Обнаружили, что *N*-карбохолестероксиазепин **1** вступает в реакцию [6 π +2 π]-циклоприсоединения с 1,3-диинами **2** под действием трехкомпонентной каталитической системы Co(acac)₂(dppe)/Zn/ZnI₂ с образованием замещенных 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов **3** с высокими выходами (71-92%).



R = Hex, Ph, CH₂OH, (CH₂)₂OH, SiMe₃, CH(CH₂)₂, (CH₂)₃SBu^t

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-10116) и РФФИ (проект № 19-03-00393).

Литература

1. D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Nasretdinov R.N., Dzhemileva L.U., Dzhemilev U.M. Targeted synthesis of 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes by cobalt(I)-catalyzed [6 π +2 π]-cycloaddition of alkynes to *N*-substituted azepines and their antitumor activity // Eur. J. Org. Chem. 2020, Iss. 5, p. 623–626.
2. Kadikova G.N., D'yakonov V.A., Nasretdinov R.N., Dzhemileva L.U., Dzhemilev U.M. Cobalt(I)-catalyzed [6 π +2 π]-cycloaddition of allenes to *N*-carboethoxy(phenoxy)azepines for the synthesis of 9-azabicyclo[4.2.1]nona-2,4-dienes // Tetrahedron. 2020, V. 76, Is. 10, 130996.
3. Kadikova G.N., D'yakonov V.A., Nasretdinov R.N., Dzhemileva L.U., Dzhemilev U.M. Synthesis of new alkynyl containing 9-azabicyclo[4.2.1]nonatrienes from diynes and azepines // Mendeleev Communications. 2020, V. 30, Iss. 3, p. 318-319.
4. Wonnacott S., Gallagher T. The chemistry and pharmacology of anatoxin-a and related homotropans with respect to nicotinic acetylcholine receptors // Mar. Drugs. 2006, Vol. 4, Iss. 3, p. 228-254.





Синтез и реакционная способность трициклических систем, содержащих пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазиновый цикл

Казаков А.А., Малахов С.В.

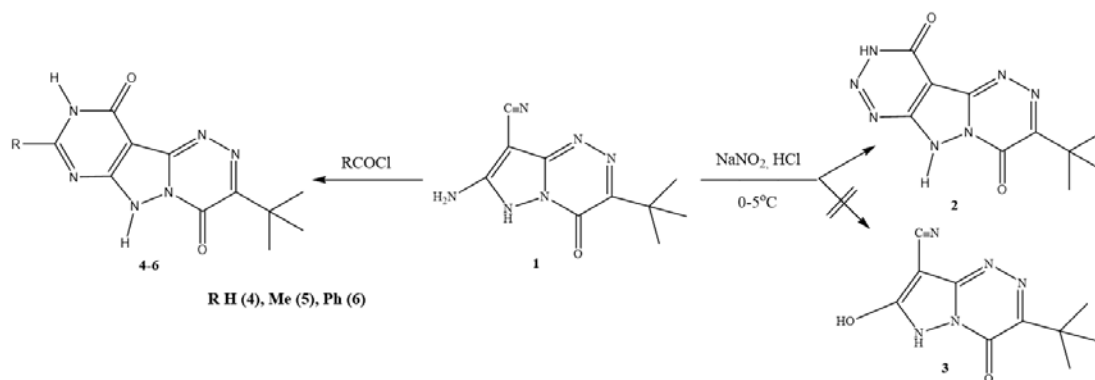
Студенты, 4 курс бакалавриата

Юго-Западный государственный университет, Естественно-научный факультет,
Курск, Россия

e-mail: kazakov4andrey@gmail.com

Химия производных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов интенсивно изучается в связи с большими синтетическими возможностями и практическим применением их в качестве различных полезных веществ [1-4].

Нами на кафедре фундаментальной химии и химической технологии ЮЗГУ традиционно проводятся исследовательские работы по изучению реакционной способности производных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов. В качестве синтона выбран 7-амино-4-оксо-3-*R*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-8-карбонитрил (1), полученный межмолекулярной конденсацией малодинитрила с 4-амино-3-метилсульфанил-5-оксо-1,2,4-триазином в среде пиридина при кипячении. При проведении реакции диазотирования NaNO_2 в среде водной HCl при $0-5^\circ\text{C}$ вместо ожидаемого продукта диазотирования **3** нами выделен замещенный 1,2,3-триазино[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин (**2**) – желтое кристаллическое вещество с т.пл. $220-225^\circ\text{C}$.



Нагревание соединения **2** в условиях микроволнового излучения в полярном растворителе с хлорангидридами кислот или муравьиной кислотой в течение 80 мин привело к выделению 3-*R*-9-*R'*-4,11-диоксо-6*H*,9*H*,10*H*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов (**4-6**) – твердых кристаллических веществ с высокими температурами плавления, строение которых подтверждено спектральными данными (ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектрометрией) и данными элементного анализа. Изучена кинетика циклоконденсации трициклических систем и определены константы скоростей реакции, на основании которых рассчитаны энергии активации реакций: $58,19$ кДж/моль (соед. **4**); $22,17$ кДж/моль (соед. **6**).

Литература

1. Иванов С.М., Миронович Л.М., Колотыркина Н. Г., Миняев М. Е. Синтез (3-*tert*-бутилпиразоло-[5,1-с][1,2,4]триазин-4-ил)фосфиноксидов // ЖОрХ. 2021, Т.57, №1. с. 62-73.
2. S. M. Ivanov. Carbon-Metalated Triazines and Tetrazines: Synthesis and Reactivity // J Heterocyclic Chem. 2020, №57. p. 3510-3530.
3. S. M. Ivanov. Anionic cascade recyclization of pyrazolo[5,1-с][1,2,4]triazines to pyrrolo[1,2-*b*][1,2,4]triazine and [1,2,4]triazino[20,30:1,5] pyrrolo[3,2-*c*]isoquinoline systems // Tetrahedron Letters. 2020, №61. p. 152404.
4. S. M. Ivanov. Synthesis of 1,4-dimethyl(phenyl)silyl- and triphenylsilyl- 3-*tert*-butyl-8-methylpyrazolo[5,1-с][1,2,4]triazines // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2021, №196(3). p.337-348.



**Разработка метода синтеза диглицидилоксиметана****Казанцев Д.А.¹, Пестов А.В.²**

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
Департамент фундаментальной и прикладной химии, Екатеринбург, Россия
Институт Естественных Наук и Математики

Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, РоссияE-mail: daniil_kazantsev@mail.ru

Диглицидиловые эфиры являются ценными продуктами органического синтеза, поскольку используются в качестве основы для получения широкой гаммы универсальных адгезивных материалов, а также в качестве функциональных вспомогательных компонентов в современных материалах адсорбционного, медицинского и технического конструкционного применения.

Целью данной работы является разработка эффективного препаративного метода получения диглицидилоксиметана.

Первоначально (схема 1) использовали прямое взаимодействие глицидола и параформа в присутствии кислоты Льюиса. Такое взаимодействие не привело к конструктивному превращению, по-видимому, при данных условиях происходит раскрытие эпоксидного кольца.

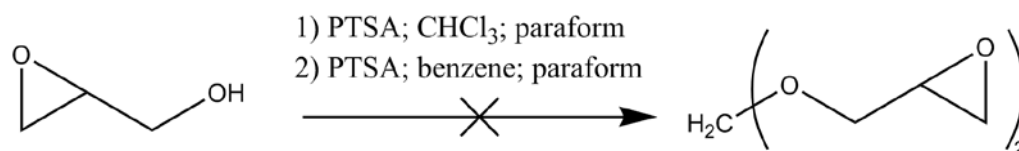


Схема 1. Получение диглицидилоксиметана путем взаимодействия глицидола и параформа

Вторая синтетическая схема (схема 2) включала 2 стадии: получение диаллоксиметана (I) и его эпоксидирование (II). Первую стадию удалось осуществить с хорошим выходом (95%) в бензоле при использовании катализатора – паратуолсульфокислоты.

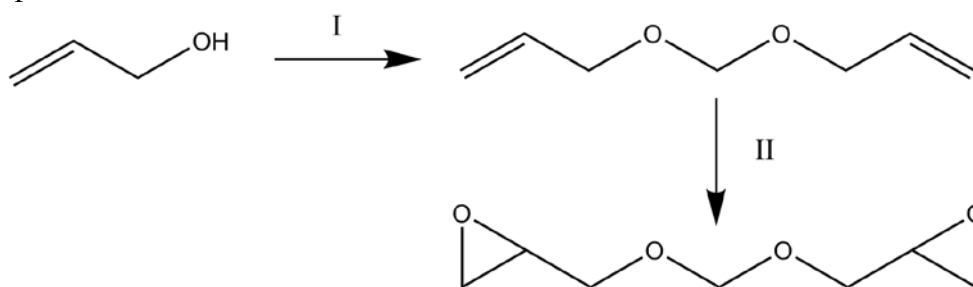


Схема 2. Получение диглицидилоксиметана прямым эпоксидированием диаллоксиметана

Для эпоксидирования диаллоксиметана использовали различные реагенты, однако удалось провести окисление только одной двойной связи.

В связи с тем, что эпоксидирование по Прилежаеву не применимо к данному субстрату, дальнейшее превращение диаллоксиметана в диглицидилоксиметан осуществляли через бромгидрин. Данный метод превращения продемонстрировал возможность формирования и выделения диглицидилоксиметана с общим выходом 40%. Состав и строение исходных, промежуточных и конечного соединения были подтверждены методами элементного анализа, ИК- и ЯМР ¹H спектроскопии.

Литература

1. Cyrus O. Guss, Rudolph Rosenthal: Bromohydrins from Olefins and N-Bromosuccinimide in Water // Journal of the American Chemical Society. 1955, № 77. p. 2549





Новые водорастворимые производные фенотиазина: синтез и изучение агрегационных свойств

Калинин В.И.,¹ Хадиева А.И.,¹ Стойков И.И.¹

Студент, 5 курс специалитета

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: valerargentum@gmail.com

Для лечения заболеваний как онкологической, так и бактериальной этиологии применяется фотодинамическая терапия (ФДТ) [1,2], суть которой заключается в применении фотодинамических агентов (фотосенсибилизаторов, ФС), соединений, увеличивающих восприимчивость биологических тканей к воздействию электромагнитных волн оптического диапазона посредством образования реактивных форм кислорода, в частности, синглетного кислорода [3].

Всё больше внимание исследователей привлекают соединения на платформе фенотиазина [4]. Фенотиозиновый цикл – основа хорошо известного лекарственного препарата в области ФДТ – метиленового синего (МС) [4].

Несмотря на широкий спектр практических медицинских применений МС [5], данное соединение обладает рядом недостатков, основным из которых является агрегация МС в растворах [6]. Агрегация приводит к снижению выхода синглетного кислорода, а также к синему смещению максимума поглощения, что приводит к выходу из «терапевтического окна» в диапазоне 650-800 нм при стандартном значении $\lambda_{\max} = 660$ нм (мономеров) для водных растворов МС [6,7]. Введение ароматических групп в структуру фенотиазина может значительно препятствовать агрегации [6].

В рамках данной работы была получена серия 3,7-бис(ариламино)производных фенотиазина – структурных аналогов МС, содержащих карбоксильные, а также сульфокислотные фрагменты – путём нуклеофильного присоединения соответствующих анилинов к тетраиодиду фенотиазин-5-ия. Структура и состав соединений изучены комплексом физических методов: спектроскопия ЯМР ¹H и ¹³C, ИК, масс-спектрометрия ИЭР и элементный анализ. Изучена агрегационная активность полученных соединений в сопоставлении с МС. Показано, что полученные производные не образуют агрегатов Н и J типа в водных растворах в диапазоне концентраций от 10⁻⁶ до 10⁻⁴ М.

Литература

1. Xiau, Q. Pyridine-Embedded Phenothiazinium Dyes as Lysosome Targeted Photosensitizers for Highly Efficient Photodynamic Antitumor therapy // Journal of Medicinal Chemistry. 2020, V. 63. p. 4896-4907.
2. Souza, E. Antimicrobial photodynamic therapy compared to systemic antibiotic therapy in non-surgical treatment of periodontitis: Systematic review and meta-analysis // Journal of Photodynamic and Photodynamics. 2020, V. 31. p. 101808.
3. Foote, C. Mechanisms of Photosensitized Oxidation // Science. 1968, V. 162. №3857. p. 963-970.
4. Wainwright M. Phenothiazinium photosensitisers, Part VI: Photobactericidal asymmetric derivatives // Dyes and Pigments. 2009, V. 82. p. 387–391.
5. Wilson, B. Synthesis and DNA photocleavage by mono- and bis-phenothiazinium-piperazine intercalators // Tetrahedron. 2008, V. 64. p. 3429-3436.
6. Tiravia, M. 3,7-bis(N-methyl-N-phenylamino)phenothiazinium salt: improving synthesis and understanding aggregation behavior in solution // European Journal of Organic Chemistry. 2019, V. 2019. I.2. p. 3208-3216.
7. Ganeev, R. Peculiarities of the nonlinear optical absorption of Methylene blue and Thionine in different solvents // Dyes and Pigments. 2018, V. 149. p. 236-241.



Синтез оптически активных производных алкилоксамоилэтилзамещенных арилкарбаматов с потенциальной рострегуляторной активностью

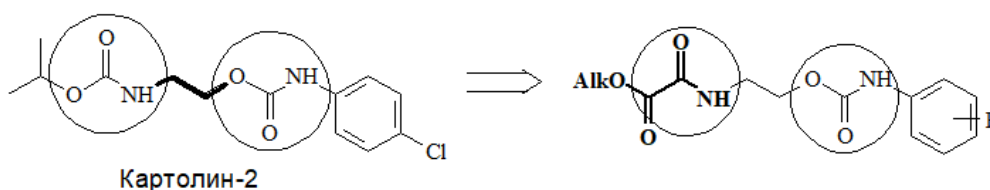
Калистратова А.В., Иванова М.С., Ощепков М.С.

Доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов

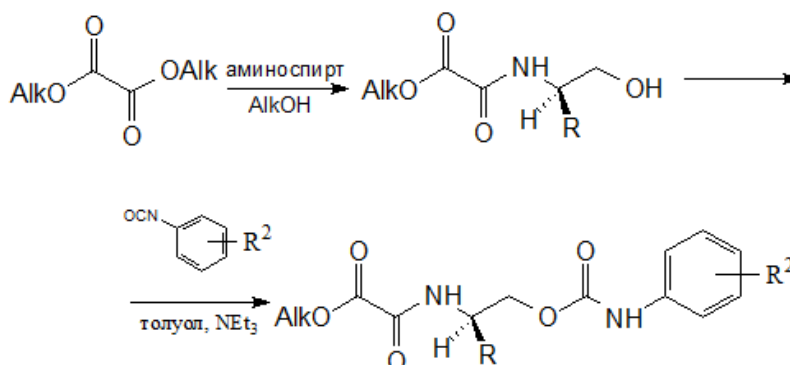
¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

E-mail: a.kalistratova@inbox.ru

Регуляторы роста растений способствуют повышению устойчивости культурных растений к биотическим и абиотическим факторам среды и к действию фитотоксикантов. К ним относятся синтетические аналоги цитокининов – производные карбаматов и мочевины, такие как картолин, фенмедифам, картолин-2 и замещенная мочевины EDU [1]. Основным недостатком этих веществ является необходимость использования в синтезе фосгена. Нами были разработаны аналоги картолина-2 на основе эфиров щавелевой кислоты – алкилоксамоилэтилзамещенные карбаматы, синтез которых базируется на доступной щавелевой кислоте [2]:



Разработанная нами методика синтеза позволяет легко получать оптически активные производные соответствующих арилкарбаматов с высокими выходами:



Alk=Et, R ¹ =CH ₃ , R ² =4-CH ₃ 70%;	Alk= <i>i</i> -Pr, R ¹ =CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ , R ² =4-Cl 33%;
Alk=Et, R ¹ =Bnz, R ² =4-CH ₃ 88%;	Alk= <i>i</i> -Pr, R ¹ =CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ , R ² =2,5-CH ₃ 30%
Alk= <i>i</i> -Pr, R ¹ =CH ₃ , R ² =4-CH ₃ 80%;	Alk=Et, R ¹ =CH(CH ₃) ₂ , R ² =4-CH ₃ 74%;
Alk= <i>i</i> -Pr, R ¹ =Bnz, R ² =4-CH ₃ 90%;	Alk=Et, R ¹ =CH(CH ₃) ₂ , R ² =4-Cl 50%;
Alk= <i>n</i> -Pr, R ¹ =CH ₃ , R ² =4-CH ₃ 41%;	Alk= <i>i</i> -Pr, R ¹ =CH(CH ₃) ₂ , R ² =4-CH ₃ 50%.

Использование и сравнение различных энантиомеров каких-либо соединений в агрохимии является пока практически не изученной областью. Синтезированные нами хиральные производные арилкарбаматов являются удобной платформой для дальнейшего изучения механизмов активности синтетических регуляторов роста растений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-03-00492 А.

Литература

- Oshchepkov M.S., Kalistratova A.V., et.al. Natural and synthetic cytokinins and their applications in biotechnology, agrochemistry and medicine // Russian Chemical Reviews. 2020, № 8 (89). p. 787-810
- Vorob'ev M.M., Khomenkova V.S., et.al. Encapsulation of chlorine-containing carbamates in polypeptide nanoparticles prepared by enzymatic hydrolysis of casein // Russian Chemical Bulletin. 2018, № 8 (67), p. 1508-1512.



Региодивергентный синтез трифторметилзамещенных пиразолил-3- и пиразолил-5-фосфонатов

Калугин Д.А., Бычкова В.А., Митрофанов А.Ю., Белецкая И.П.

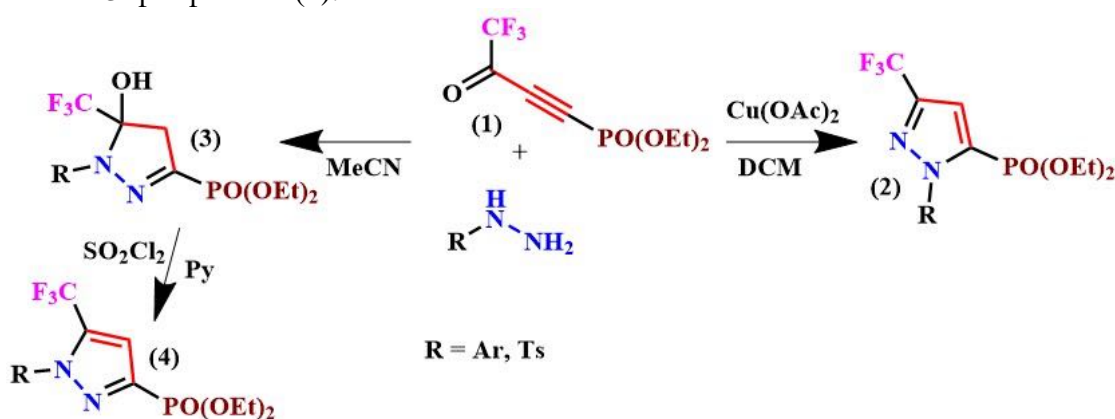
Студент, 1 курс специалитета

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

E-mail: den16009@yandex.ru

Соединения, содержащие в своем составе две фармакофорные группы, такие как CF_3 и фосфорильная, потенциально могут находить применение в различных сферах. Производные фосфоновых кислот широко применяются в различных сферах, таких как органический синтез, биохимия, химия материалов и многие другие [1]. В первую очередь вследствие того, что фосфорильная группа может выступать в качестве аналога карбоксильной группы в различных биологических процессах [2]. В свою очередь трифторметильный фрагмент может, за счет высокой акцепторности, изменять биологические свойства молекулы, такие как липофильность и возможность образования водородных связей [3].

В данной работе мы предлагаем удобный метод селективного синтеза новых трифторметилированных пиразолил-3-фосфонатов и пиразолил-5-фосфонатов. Для этой цели нами был разработан новый прекурсор – диэтил 4,4,4-трифторметил-3-оксобут-1-ин-1-илфосфонат (1). Была проведена работа по изучению направления протекания реакции между 1 и монозамещенными гидразинами, были выявлены оптимальные условия получения различных замещенных пиразолилфосфонатов. Использование $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ как катализатора привело к селективному получению пиразолил-5-фосфонатов (2). При проведении реакции в MeCN в отсутствие катализатора образовывались устойчивые пиразолинил-3-фосфонаты (3), ввиду наличия акцепторного, в данном случае стабилизирующего, заместителя на ближайшем атоме азота. Из них по реакции с тионилхлоридом, были получены соответствующие пиразолил-3-фосфонаты (4).



Литература

- [1] George, A.; Veis, A. Phosphorylated Proteins and Control over Apatite Nucleation, Crystal Growth, and Inhibition // *Chem. Rev.* **2008**, *108* (11), 4670–4693.
- [2] Horsman, G. P.; Zechel, D. L. Phosphonate Biochemistry // *Chem. Rev.* **2017**, *117* (8), 5704–5783.
- [3] Nie, J.; Guo, H. C.; Cahard, D.; Ma, J. A. Asymmetric Construction of Stereogenic Carbon Centers Featuring a Trifluoromethyl Group from Prochiral Trifluoromethylated Substrates // *Chem. Rev.* **2011**, *111* (2), 455–529.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ, проект № 19-73-00168).



Сравнение структуры карборановых комплексов рутения, содержащих η^3 -триазотные и η^3 -трифосфорные лиганды

Кальтенберг А.А.

Аспирант, 2 год обучения

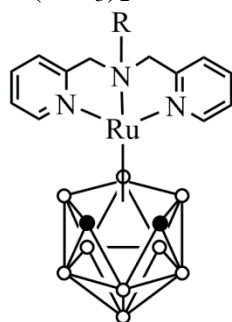
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: a.a.kaltenberg@yandex.ru

Уникальное строение C_2B_9 -карборанового лиганда, характеризующегося наличием неклассических многоцентровых электронодефицитных связей и способного образовывать комплексы с широким спектром переходных металлов, делает химию металакарборанов разнообразной и интересной как в фундаментальном плане, так и с точки зрения возможного применения указанных соединений в каталитических процессах. Указанный лиганд является изоlobalьным аналогом циклопентадинил-аниона, что обуславливает образование комплексов, имеющих близкое строение. В то же время, наличие пространственной ароматичности, двойного отрицательного заряда и присутствие разных по природе атомов в верхнем поясе лиганда приводит к существенным отличиям карборановых и циклопентаденильных производных.

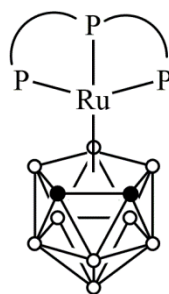
В данной работе рассмотрены синтез и особенности строения рутенакарборанов, содержащих в своем составе тридентатные азот- и фосфорсодержащие лиганды.

Новые комплексы **1-8** были получены по реакции замещения из известного $3-Cl-3-H-3-(PPh_3)_2-closo-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}$ по методике, опубликованной в [1].



1 - 5

1. R = H
2. R = CH₃
3. R = C₂H₅
4. R = i-Pr
5. R = t-Bu



6 - 8

6. P-P-P = tdppm = CH(PPh₂)₃
7. P-P-P = tdppme = CH₃C(CH₂PPh₂)₃
8. P-P-P = etp = PPh(CH₂CH₂PPh₂)₂

Проведенное исследование комплексов **1-8** методами ¹H, ¹¹B ЯМР, циклической вольтамперометрии и рентгеноструктурного анализа показало, что природа лиганда оказывает существенное влияние на структуру комплекса и конфигурацию карборанового лиганда. Показано, что комплексы, содержащие η^3 -фосфорные лиганды, имеют классическую *клозо*-конфигурацию. В то же время близкие им по симметрии соединения **1-5** с η^3 -триазотными лигандами согласно результатам РСА представляют собой комплексы *псевдоклозо*-строения, где расстояние С-С в карборановой корзине превышает сумму ковалентных радиусов атомов. По-видимому, наблюдаемое явление связано с различной донирующей способностью азот- и фосфорсодержащих лигандов.

Следует отметить, что согласно результатам, полученным методом ЯМР-спектроскопии, комплекс **4** находится в растворе в виде *клозо*-изомера, тогда как в кристаллическом состоянии наиболее выгодной является *псевдоклозо*-конфигурация. Проведенные квантово-химические расчеты показали, что *псевдоклозо*- и *клозо*-изомеры характеризуются близкими энергиями основного состояния, что делает переход из одного состояния в другое вполне вероятным.

Литература

1. Kaltenberg A.A., Somov N.V., Malysheva Y.B., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Grishin I.D. Journal of Organometallic Chemistry, 2020, **917**, 121291



Синтез непредельных карбоновых кислот из производных фурфурола и их реакции с бензолом в условиях суперэлектрофильной активации

Каляев М.В., Борисова М.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

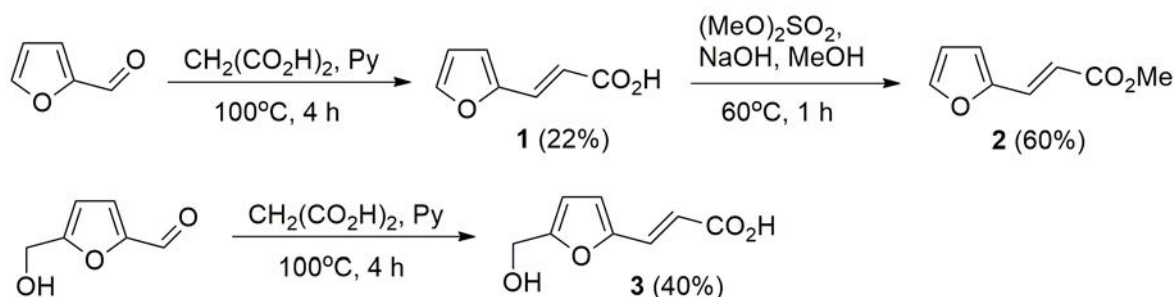
Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kalyaev2017@yandex.ru

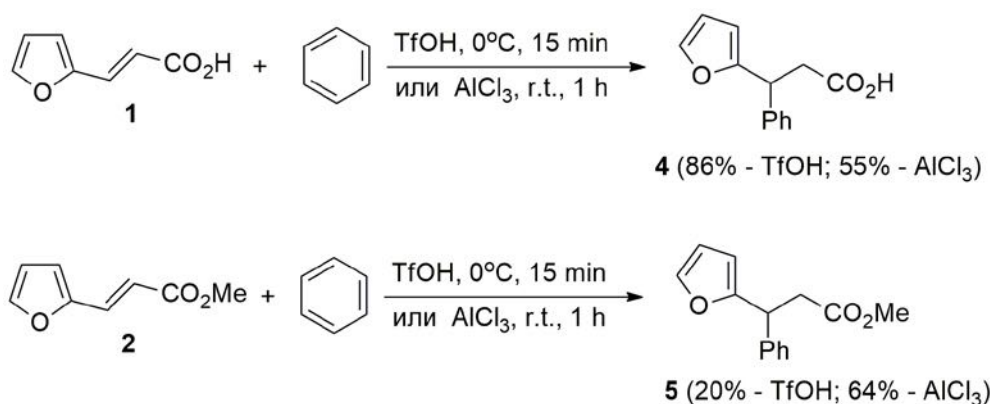
Получаемые из возобновляемого растительного сырья производные фуранового ряда (фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, 2,5-диформилфуран, 2,5-фурандикарбоновая кислота) широко и активно используются для синтеза новых веществ и материалов с ценными практическими свойствами: биологически активных препаратов, полимеров, композиционных материалов и пр. Поэтому разработка методов синтеза новых веществ на основе превращений таких фурановых производных является актуальной задачей органической химии.

В данной работе синтезированы из фурфурола – 3-(фуран-2-ил)пропеновая кислота **1** и её метиловый эфир **2**, а также 3-(5-гидроксиметилфуран-2-ил)пропеновая кислота **3** из 5-гидроксиметилфурфурола.



Полученные соединения **1-3** в условиях суперэлектрофильной активации под действием сильных кислот Бренстеда или Льюиса могут служить предшественниками реакционноспособных многоцентровых катионных частиц.

Найдено, что кислота **1** и её метиловый эфир **2** в реакциях с бензолом под действием трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (TfOH) или хлорида алюминия AlCl_3 дают продукты гидрофенилирования двойной связи углерод-углерод **4** и **5** соответственно.



Данные реакции открывают новые направления в синтезе соединений фуранового ряда.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ № 20-03-00074.



Влияние триизопропилсилильной группы на изомеризацию производных D-маннопиранозы с образованием D-фруктофуранозы

Карпенко М.Ю., Аброна П.И., Зинин А.И., Кононов Л.О.

Аспирант 1-го года обучения

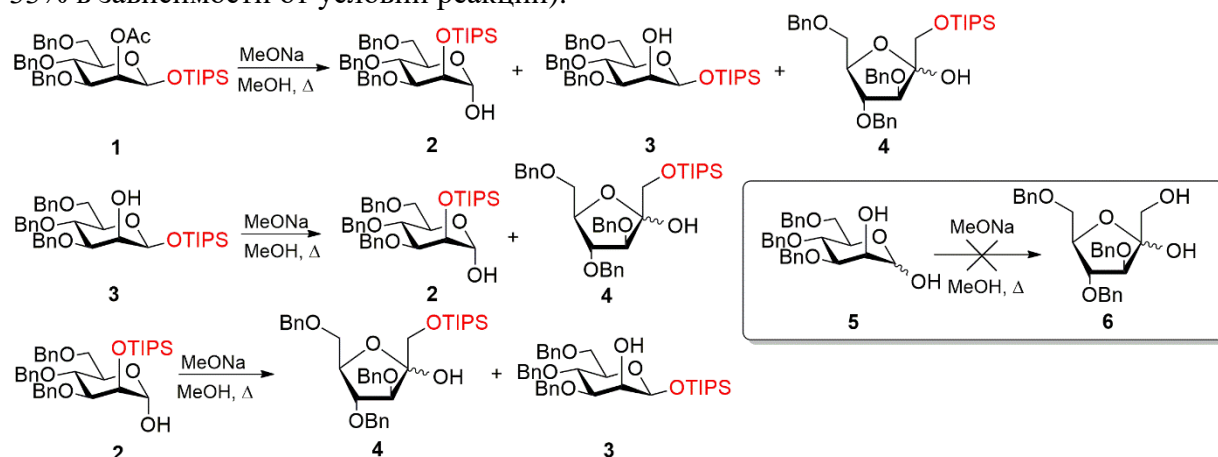
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: m.karpenko96@mail.ru

Фрагменты фруктофуранозы являются составной частью природных фруктанов, таких, как инулин, поэтому синтез частично защищенных фруктофуранозидов является актуальной задачей.

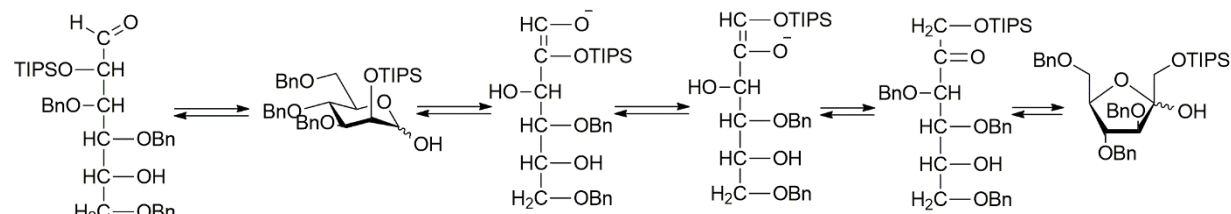
Несмотря на то, что изомеризация маннопиранозы и ее эпимера глюкопиранозы в фруктофуранозу широко известна (реакция Лобри де Брюина – Альберда ван Экенштейна), в литературе обнаружен лишь единственный пример образования 3,4,6-три-*O*-бензил-D-фруктофуранозы в качестве побочного продукта (выход 8%) из 3,4,6-три-*O*-бензил-D-маннопиранозы в основных условиях (Cs_2CO_3 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) [1].

Мы исследовали влияние триизопропилсилильной (TIPS) группы на изомеризацию производных D-маннопиранозы (**1,2,3**) в производные D-фруктофуранозы **4** в основных условиях (MeONa, абс. MeOH) при нагревании (выход фруктофуранозы составлял 13–33% в зависимости от условий реакции).



Следует отметить, что при использовании 3,4,6-три-*O*-бензил-D-маннопиранозы **5** образование D-фруктофуранозы **6** в этих условиях не наблюдается, что обуславливает важность присутствия силильной группы для данного процесса.

Мы предполагаем, что механизм изомеризации включает следующие стадии: 1) образование ациклического енолят-аниона под действием MeONa; 2) миграция TIPS группы от O-2 к O-1; 3) протонирование с образованием кетоформы; 4) замыкание цикла.



TIPS = *i*-Pr₃Si, Bn = -CH₂Ph

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00465-а).

Литература

1. S. Meng, B. R. Bhetuwal, H. Nguyen, X. Qi, C. Fang, K. Saybolt, X. Li, P. Liu, J. Zhu. β -Mannosylation through *O*-Alkylation of Anomeric Cesium Alkoxides: Mechanistic Studies and Synthesis of the Hexasaccharide Core of Complex Fucosylated N-Linked Glycans // *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, **2020**(15), 2291–2301.

Синтез и превращения производных спиро[индолин-3,5'-изоксазолидин]-2-она

Карцев Д.Д.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

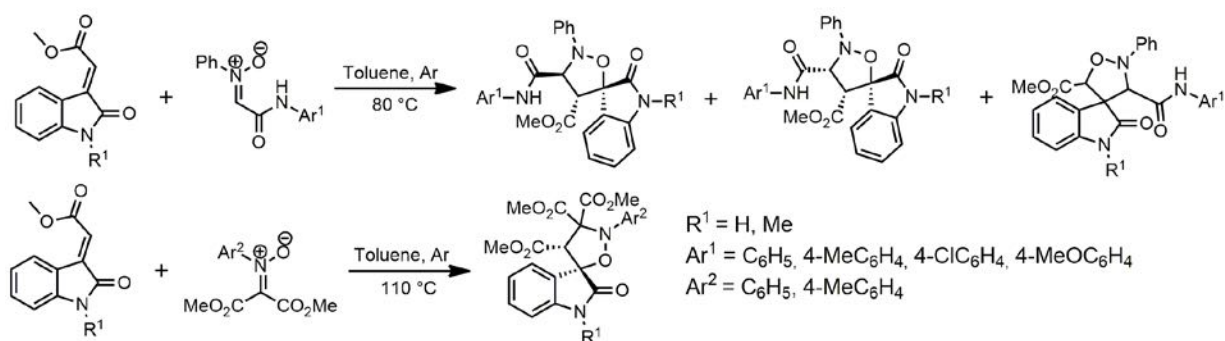
Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st079514@student.spbu.ru

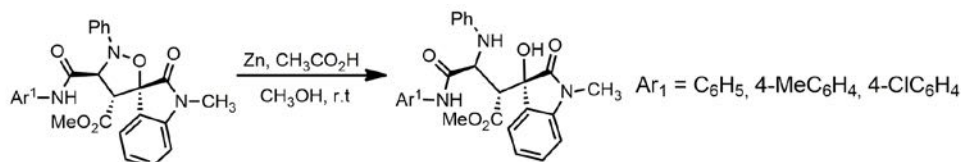
Спиропроизводные индолин-2-она обладают широким спектром биологических свойств, включающих противовоспалительную, противоопухолевую и антибактериальную активности. Среди них также встречаются множество алкалоидов таких как гельсемин (gelsemine) и хорсфилин (horsfiline). Ввиду сказанного, спиропроизводные индолин-2-она являются привилегированными структурами для исследователей в области медицинской химии [1].

Селективный синтез спироциклических структур возможен в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения к экзоциклическим двойным связям. Ранее в нашей научной группе были исследованы реакции циклоприсоединения нитронов к *N*-арилитаконимидам. Была показана возможность восстановления циклоаддуктов до 1,3-аминоспиртов и аминолактонов [2].

Замещённые 3-метилениндолин-2-оны являются удобными предшественниками спиропроизводных индолин-2-она в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения. В качестве объектов для нового исследования были выбраны метил 2-(2-оксоиндолин-3-илиден)ацетаты. Цели данного исследования включают изучение регио- и стереоселективности реакций циклоприсоединения нитронов к упомянутым диполярофилам, а также изучение реакций восстановления циклоаддуктов.



В ходе исследований было показано, что реакции *S*-карбамоил нитронов и *C,C*-бис(метоксикарбонил)нитронов с метил 2-(2-оксоиндолин-3-илиден)ацетатами проходят регио- и стереоселективно с образованием новых высокофункционализированных спиропроизводных индолин-2-она с хорошими выходами. Было установлено, что реакции восстановления циклоаддуктов с карбамоильным фрагментом проходят селективно с образованием 1,3-аминоспиртов.



Литература

1. Singh G.S., Desta Z.Y. Isatins as privileged molecules in design and synthesis of spiro-fused cyclic frameworks // Chem. Rev. 2012, Vol. 112, Issue 11, p. 6104–6155.
2. Teterina P.S., Efremova M.M., Sirotkina E.V., Novikov A.S., Khoroshilova O.V., Molchanov A.P. A highly efficient and stereoselective cycloaddition of nitrones to *N*-arylitakonimides // Tetr. Lett. 2019, Vol. 60, Issue 39, p. 151063.

Реакция Кастаньоли-Кушмана с оксимами – новый путь к тетрациклическим флуоресцентным азгетероциклам

Карчуганова Е.М.,¹ Бакулина О.Ю.²

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st062010@student.spbu.ru

Недавно описанная реакция Кастаньоли-Кушмана (РКК) гомотфалевого ангидрида с оксимами (которую можно рассматривать как формальное [4+2] циклоприсоединение) представляет широкий интерес как для органического синтеза, так и для медицинской химии. Дело в том, что данная реакция позволяет получать циклические гидроксамовые кислоты, которые в свою очередь нередко проявляют биологическую активность, а также могут быть использованы, как хелаторы металлов в аналитической химии, дизайне лекарственных препаратов и многих других областях.

Целью настоящей работы было исследование применимости реакции Кастаньоли-Кушмана для дизайна катионселективных хемосенсоров, в т.ч. за счет получения флуоресцентных гидроксамовых кислот. Изначально это планировалось осуществить посредством восстановления и последующей циклизации продукта РКК 1 (Схема 1) в дибензо[с,h][1,6]нафтиридин (продукт 2). Однако в процессе подбора условий для восстановления продукта 1 был неожиданно получен представитель совершенно другой гетероциклической системы – индоло[3,2-с]изохинолинов (продукт 3). Такой метод синтеза подобных субстратов ранее не был описан в литературе. Также на основе данного соединения затем был проделан ряд превращений, приведших к образованию трех производных продуктов (Схема 1), что позволило так же предложить новый путь к соединению с известной антималярийной активностью[1].

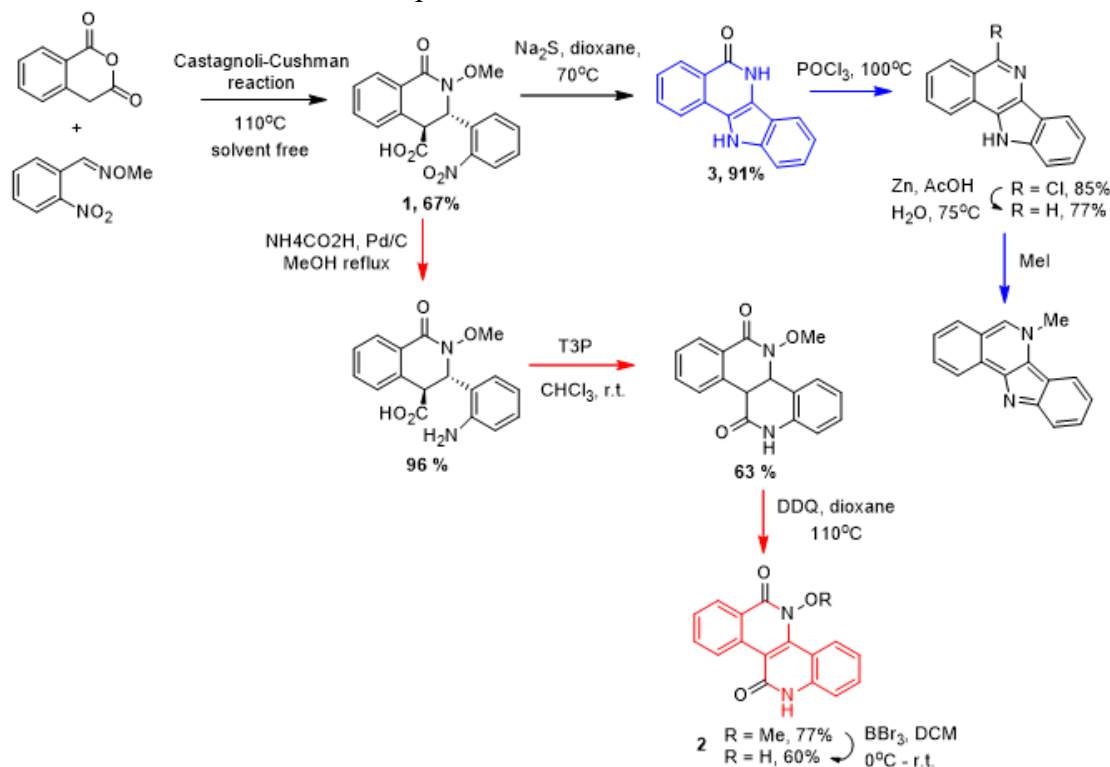


Схема 1.

Литература

1. Karchuganova, E.; Bakulina, O.; Dar'in, D.; Krasavin, M. Two annulated azaheterocyclic cores readily available from a single tetrahydroisoquinolonic Castagnoli-Cushman precursor. *Molecules* 2020, 25, 2049

**Синтез перспективных лигандов NMDA рецепторов на основе имидазолов****Квасов М.С.**

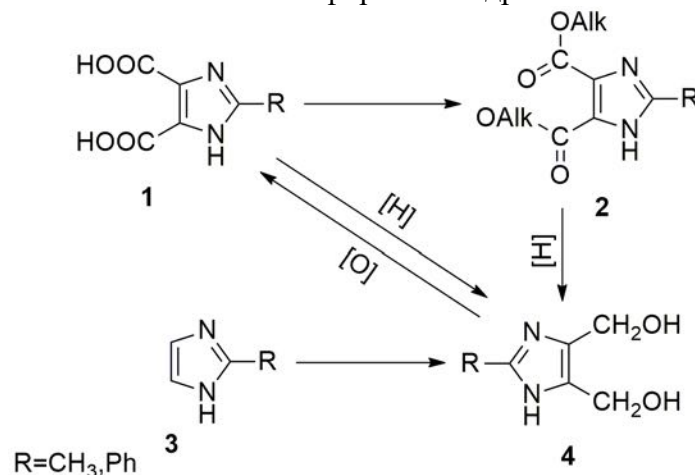
Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: yorick7@mail.ru

Производные 2-замещённых гетероциклических дикарбоновых кислот – 4,5-ИДК представляют собой новый перспективный класс лигандов рецепторов возбуждающих аминокислот, способных в дальнейшем найти применение при лечении судорожных состояний, при ишемиях головного мозга, нейродегенеративных нарушениях и в ряде других патологий [1-3]. Поэтому поиск новых лигандов NMDA-рецепторов в ряду производных ИДК и создание формы, удобной для исследования фармакологической активности новых лигандов, является важной задачей медицинской химии.

Данные соединения из-за наличия двух карбоксильных групп обладают слабой проницаемостью через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ), для устранения этого недостатка необходимо ввести в положения 4 и 5 имидазола группы, превращающиеся в результате метаболических процессов в карбоновую кислоту. К таким заместителям по литературным данным относятся сложноэфирная и гидроксиметильная группы.



Было найдено, что наиболее оптимальным путём получения соединения 4 является введение гидроксиметильных групп в 4 и 5 положения 2-замещённого имидазола с использованием формалина в щелочной среде [4]. Данный продукт можно рассматривать как про-лекарство, которое в результате метаболических процессов в живом организме превратится в дикарбоновую кислоту.

В дальнейшем планируется расширение ряда производных имидазолов и изучение их противосудорожной активности.

Литература

1. Бородкин, Ю.С. Антифеины: эксперим. и клинич. данные / Ю.С. Бородкин – М.: Медицина, 1966. – 203 с.
2. Babu, K.S. Efficient synthesis of olmesartan medoxomil, an antihypertensive drug / K.S. Babu, M.S. Reddy, A.R. Tagore, G.S. Reddy, S. Sebastian, M.S. Varma, G. Venkateswarlu, A. Bhattacharya, P.P. Reddy, R.V. Anand // *Synth. Commun.* – 2009. – Vol. 39. – P. 291-298.
3. Пиотровский, Л.Б. Новый класс агонистов и антагонистов рецепторов *N*-метил-*D*-аспарагиновой кислоты – производные имидазол-4,5- и пиразол-3,4-дикарбоновых кислот / Л.Б. Пиотровский, П.В. Лишко, А.П. Максимюк, И.Я. Александрова, О.А. Крышталь // *Рос. физиол. журн.* – 1999. – Т. 85, №4. – С. 523-530.
4. Stephen P. Watson (1992) A Convenient Synthesis of 2-Butyl-4(5)-chloro-1H-imidazole-5(4)-carboxaldehyde // *Synth. Commun.* – 1992. – Vol. 22 – P. 2971-2977.



Электрофил промотируемая циклизация 4,5-диэтинил-1*H*-1,2,3-триазолов**Кимеле К.В., Говди А.И.**

Студент, 1 курса магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,

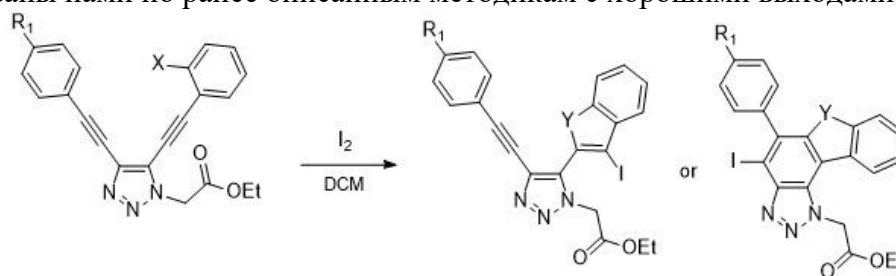
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kimele98@mail.ru

Поликонденсированные гетероциклические соединения занимают особое место в органической химии, синтез которых является перспективным направлением при поиске как биологически активных соединений, так и соединений с ценными оптическими свойствами [1, 2]. Построение полициклических соединений, содержащих триазольный цикл, заведомо известный фармакофорный фрагмент и флуорофор, является перспективной задачей.

Ранее нами было показано, что эндиины, конденсированные с триазолом, вступают в циклизацию в мягких условиях под действием иода с образованием иодиола [3].

Целью настоящего исследования является синтез новых полигетероциклических соединений, содержащих триазольные фрагменты, с потенциальной биологической активностью и флуоресцентными свойствами, с использованием электрофил промотируемых циклизаций под действием иода и/или комплексов переходных металлов (Au, Pd). 4,5-Диэтинил-1,2,3-триазолы, имеющие разнообразные функциональные группы в *орто*-положениях арильного кольца по отношению к тройной связи, были синтезированы нами по ранее описанным методикам с хорошими выходами.

 $R_1 = \text{CN, Cl, NMe}_2, \text{OMe}; X = \text{OMe, NMe}_2, \text{SMe}; Y = \text{O, NMe, S}$

Дальнейшая иод-промотируемая циклизация эндиинов, конденсированных с триазолом, позволила нам получить ряд гетероциклических структур, содержащих S-, N- и O-гетероциклы.

Работа поддержана грантом РФФ 19-73-10077. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества».

Литература

1. W. Yang, R. Bam, V.J. Catalano, W.A. Chalifoux. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 14773–14777;
2. Patil D.V., Shin S. *Asian J. Org. Chem.*, 2019, 8, 63–73;
3. A.I. Govdi, N.A. Danilkina, A.V. Ponomarev, I.A. Balova. *J. Org. Chem.*, 2019, 84 (4), 1925–1940.



Синтез и свойства полигетероциклических гибридных молекул, полученных из α -роданоацетофенона

Киндоп В.К.

Аспирант, 1 год

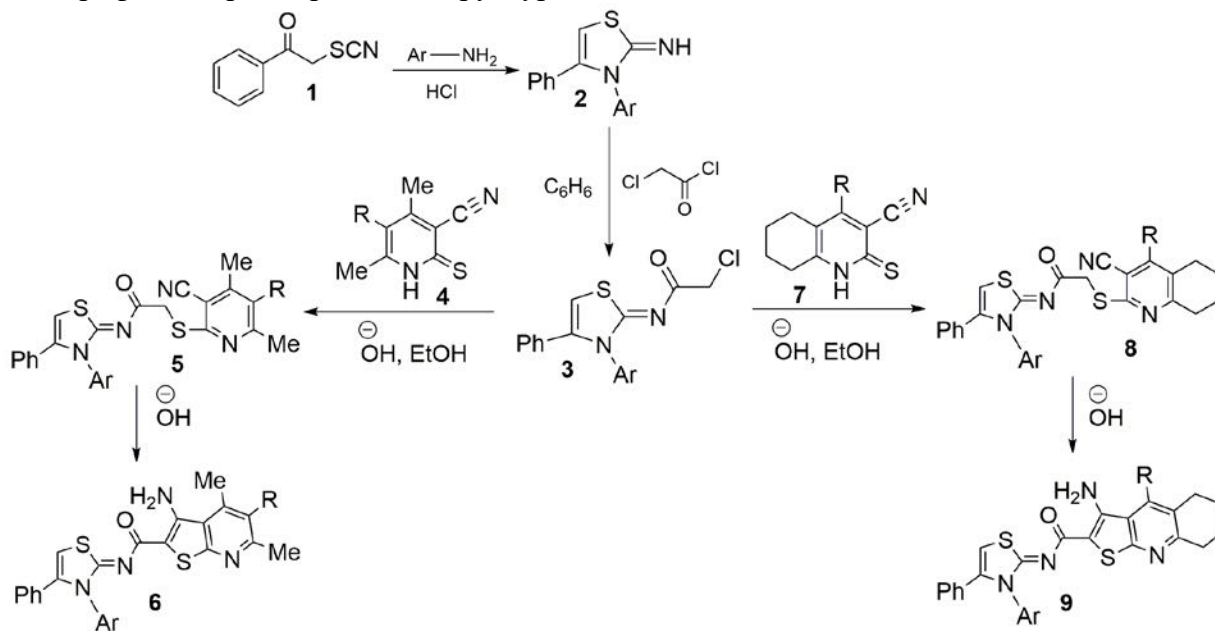
Кубанский государственный университет

Факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: Slavakindop@mail.ru

Исходя из легкодоступного альфа-роданокетона **1**, нами были синтезированы иминотиазолины **2** и новые N-(хлорацетил)иминотиазолины **3**. Последние могут представлять интерес как реагенты для тонкого органического синтеза, а также как перспективные агрохимикаты либо их предшественники. Хлорацетамиды в дальнейшем вводились в реакцию с различными 3-цианопиридин-2(1H)-тионами (структуры **4** и **7**) в присутствии оснований. В результате нами были получены ранее не описанные в литературе продукты S-алкилирования (пиридины **5** и **8**) с высокими выходами (85-96%).

Добавление второго эквивалента основания с последующим легким нагреванием реакционной смеси приводит к циклизации соединений **5** и **8** по Торпу-Циглеру, что ведет к образованию ранее не описанных [1,2] гибридных молекул, сочетающих в своей структуре фармакофорные субъединицы тиено[2,3-b]пиридина и 2-иминотиазолина (молекулы **6** и **9**). Мы предполагаем, что наличие двух фрагментов может повышать фармакологический потенциал гибридных молекул; введение фармакофорного тиено[2,3-b]пиридинового фрагмента создает дополнительные возможности для структурной модификации, а также к увеличению сродства к широкому кругу протеиновых мишеней. Также нами были определены *in silico* возможные протеиновые мишени для полученных соединений с использованием протокола Galaxy Web Sagittarius. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.



Литература

1. Litvinov, V.P., Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // Russian chemical bulletin. 2005, №4 (54). p. 864–904.
2. Litvinov, V.P., Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. The chemistry of thienopyridines // Advances in heterocyclic chemistry. 2007, №93. p. 117–178.



Синтез новых бис- и трис-порфиринов

Киринова Е.С.^{1,2}

Студентка, 2 курс магистратуры

¹«МИРЭА – Российский технологический университет»,

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

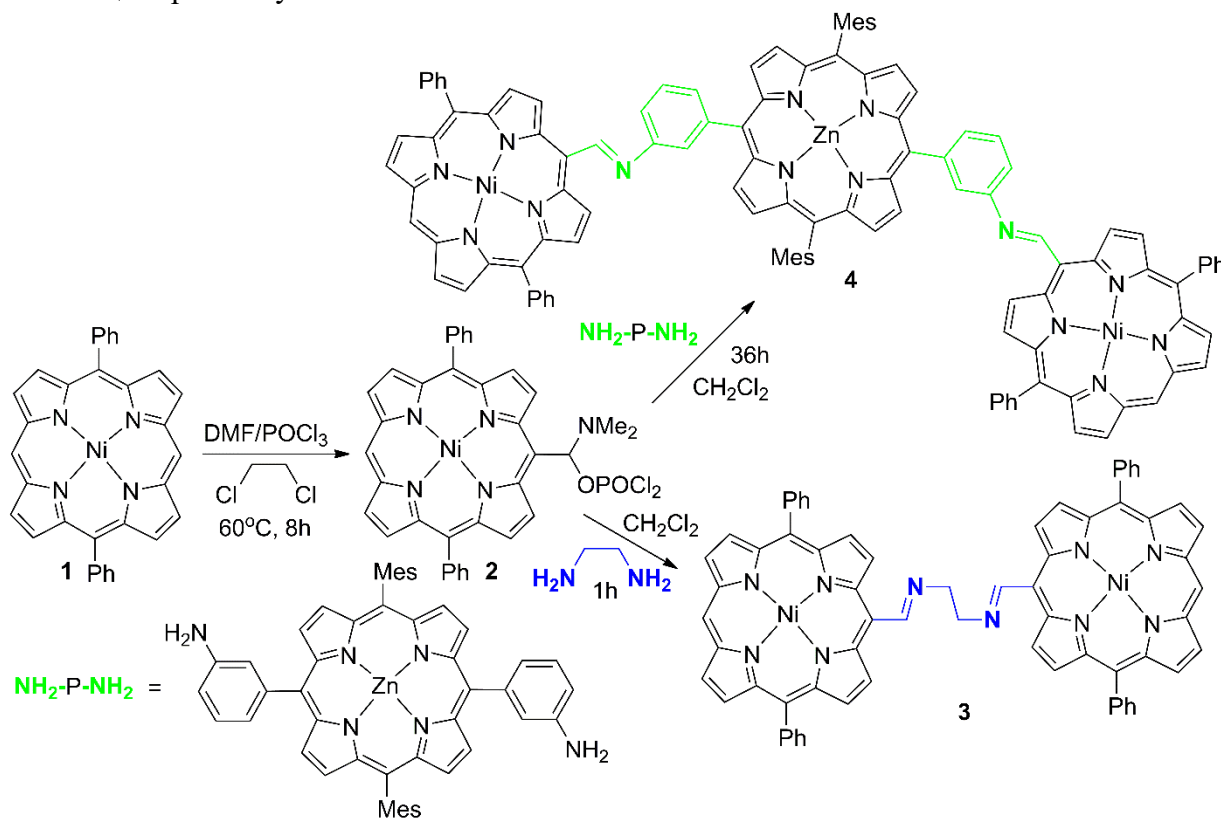
²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: kirnova2013@yandex.ru

Фотосенсибилизаторы на основе бис-, трис- и олигопорфиринов перспективны в разнообразных областях применения, включая медицину (фотодинамическая терапия, оптические сенсоры), фотовольтаику (солнечные батареи), нелинейную оптику, фотокатализ, сорбенты [1]. Особенно актуальным является их использование в процессах двухфотонного поглощения, в которых эффективность таких систем на порядки выше. Электронно-оптические свойства мультипорфиринов определяются взаимодействием тетрапиррольных макроциклов друг с другом и зависят от типа соединительных мостиков. Поэтому целью нашей работы является получение и изучение новых олигопорфиринов с ранее не использованными мостиковыми группами.

Олигопорфирины получали путем взаимодействия диаминовых субстратов с т.н. «фосфорным комплексом» **2** – интермедиатом реакции Вильсмейера-Хаака формилирования порфирина **1** [2]. В результате были получены бис- и трис-порфирины **2** и **3** с мостиками различного типа, электронно-оптические свойства которых в настоящее время изучаются.



Литература

1. Beletskaya I. P., Tyurin V. S., Uglov A., Stern C., Guillard R. Survey of Synthetic Routes for Synthesis and Substitution in Porphyrins // Handbook of Porphyrin Science. Eds: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. Singapore: World Scientific. 2012, vol. 23, p. 81–279.
2. Erzina D.R., Zamilatskov I.A., Stanetskaya N.M., Tyurin V.S., Kozhemyakin G.L., Ponomarev G.V., Chernyshev, V.V., Fitch A.N. Transformations of meso-Iminofunctionalized Pd(II) and Ni(II)-Complexes of β -Alkylsubstituted Porphyrins // European Journal of Organic Chemistry. 2019, № 7, p. 1508–1522.

Моделирование связывания порфиринов с S-белком SARS-CoV-2

Киселев А.Н

Научный сотрудник

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

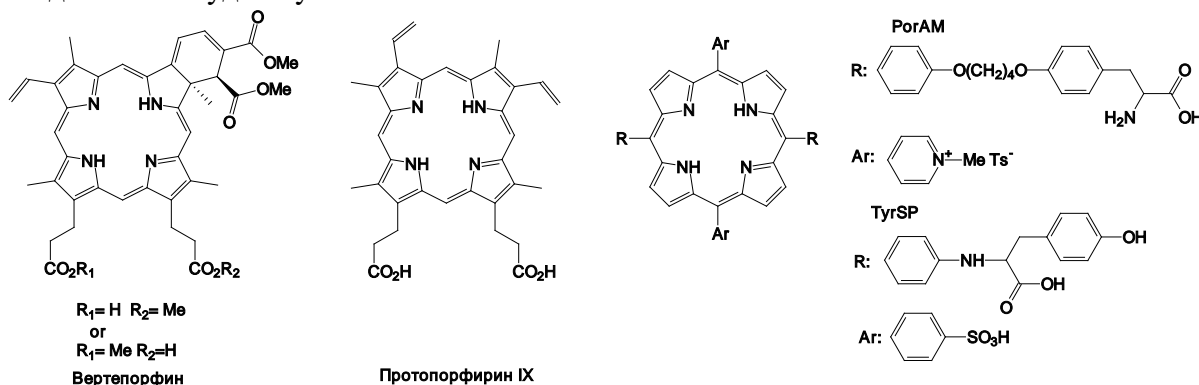
E-mail: Scatol@yandex.ru

В 2019 г появился высококонтагиозный вирус SARSCoV-2, вызывающий заболевание COVID-19, от которого пострадало более 115 млн людей в мире (по состоянию на 1 марта 2021 г.). Данный вирус связывается с высокой аффинностью с человеческим ACE2 и использует его в качестве входного рецептора для проникновения в клетки хозяина. Поступление коронавируса в клетки опосредуется трансмембранным шиповидным гликопротеином (S белок), который образует гомотримеры, выступающие из поверхности вирусной частицы. Каждая из цепей S белка включает S1-субъединицу, ответственную за связывание с рецептором клетки-хозяина, и S2-субъединицу, обеспечивающую слияние клеточных мембран вируса и клетки хозяина. Поэтому перспективен поиск потенциальных лекарственных соединений, способных с высокой аффинностью связываться с S-белком и тем самым препятствовать его взаимодействию с рецептором клетки хозяина и оказывать ингибирующее действие. В случае порфиринов при фотооблучении возможно необратимое окисление S-белка активными кислородными частицами, генерируемыми порфиринами. При этом порфирин будет оказывать вирулицидное действие. Целью данной работы являлось сравнение комплексообразующих свойств ряда водорастворимых порфиринов, полученных нами по известным или разработанным методикам (рис.) по отношению к S-белку. Молекулярная стыковка S-белка с порфиринами осуществлялась с использованием программного обеспечения AutoDock Vina и визуализировалась с помощью программного обеспечения PyMol. Файлы структур порфиринов и S-белка были подготовлены с помощью AutoDock 4.2. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица. Энергия связывания МГЦ с S-белком, ккал/моль

Протопорфирин IX	Вертепорфин	PorAm	TyrSP
-9,7	-8,5	-9,1	-11,5

Согласно результатам молекулярного докинга водонерастворимые порфирины локализованы между цепями S-белка (протопорфирин между цепями А и С; вертепорфин – С и В) и образуют по 4 водородных связи с аминокислотными остатками (протопорфирин: ARG1019(A) 2.2 Å, GLN1010(C) 2.6 Å, ARG765(A) 2.0 Å; вертепорфин - (ASN764(C) 2,2 Å, ARG765(C) 2,3 Å, LYS964(B) 2,2 Å, THR761(C) 3,8Å). Водорастворимые порфирины содержат протяженные периферийные заместители, что позволяет указанным порфиринам осуществлять многоцентровое связывание двух (PorAm) и трех (TyrSP) субъединиц белка SARS-CoV-2 (TyrSP). Полученные данные позволяют предположить, что наиболее перспективным ингибирующим вирус соединением будет TyrSP.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-04-60067)

Синтез катализаторов для гомо- и со-полимеризации сложных эфиров

Киселев А.В.,^{1,2} Овчинникова В.И.^{2,3}

Студент, 2 курс бакалавриат

¹Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", факультет химии, Москва, РФ²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, РФ³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, РФ

E-mail: metra77@mail.ru

Разработка полимерных биоразлагаемых материалов – одно из магистральных направлений химической науки на стыке химии ВМС, науки о катализе и органической химии. Удобный синтетический подход к биоразлагаемым полимерам основан на каталитической полимеризации с раскрытием цикла (ПРЦ) таких соединений, как лактоны, лактиды, циклические карбонаты, фосфаты и фосфонаты. Поли(ϵ -капролактон) PCL и полилактид PLA (Рис. 1а) – широко используемые биоразлагаемые полимеры с качественно разными характеристиками.

Синтез статистических сополимеров ϵ CL и LA, перспективных материалов с регулируемой биоразлагаемостью и широким спектром физико-механических свойств – интересная, но непростая задача. Ее успешное решение затруднено качественно различной реакционной способностью ϵ CL и LA в ПРЦ.

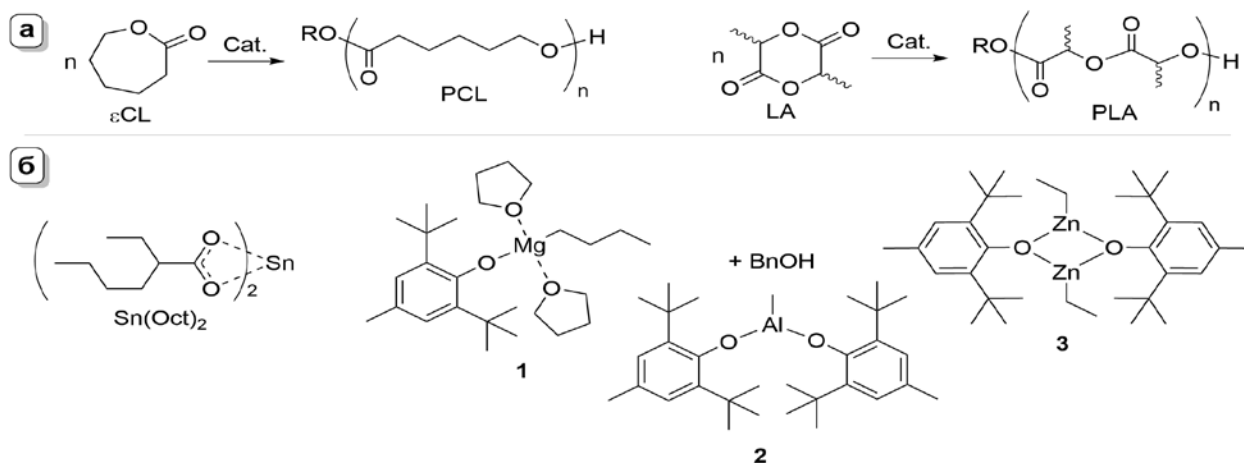


Рисунок 1. (а) ПРЦ ϵ CL и LA; (б) Традиционный катализатор ПРЦ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ и перспективные катализаторы 1–3 на основе "биометаллов"

В докладе представлены результаты изучения каталитической активности BnOH -активированных комплексов 1–3 (Рис. 1б) в гомополимеризации и сополимеризации ϵ CL и LA. В ходе исследований установлено, что Mg комплекс 1, высокоактивный в гомополимеризации ϵ CL и LA, неприменим в сополимеризации: в смеси ϵ CL и LA он катализирует только образование PLA. Al комплекс 2 при 20 °C демонстрирует высокую активность в гомополимеризации ϵ CL и нулевую – в полимеризации LA. Zn комплекс 3, малоактивный при нормальных условиях, эффективно катализирует как гомополимеризацию, так и сополимеризацию ϵ CL и LA при повышенной температуре.

Квантово-химическое моделирование на B3PW91/DGDZVP уровне DFT позволило объяснить результаты экспериментов качественной разницей в координации Mg и Zn с полимерной цепью PLA.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 21-73-30010.

Литература

1. I. Nifant'ev, P. Komarov, V. Ovchinnikova, A. Kiselev, M. Minyaev, P. Ivchenko. *Polymers* 12 (2020) 2273.

Трансформация *N*-тозилгидразонов тетрапиррольных соединений в присутствии оснований

Кожемякин Г.Л.,¹ Шкирдова А.О.¹

Аспирант, 4 курс аспирантуры

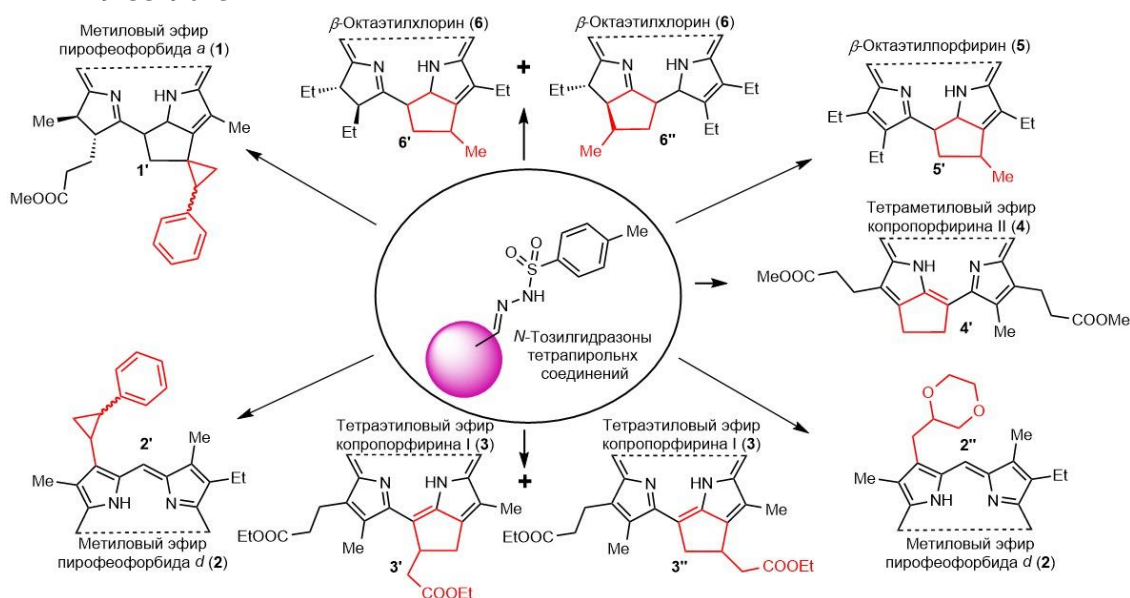
¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина,
Москва, Россия

E-mail: g.l.kozhemyakin@gmail.com

Методы прямого С-Н внедрения (активации) представляют собой одно из наиболее перспективных направлений развития органического синтеза. Эта стратегия особенно актуальна для тетрапиррольных соединений. Было показано, что катализируемое Ir прямое С-Н борилирование и силилирование [1-2] эффективно для модификации относительно простых порфиринов. Особый интерес представляют реакции С-Н внедрения с участием карбенов. В данной работе был представлен новый подход к модификации тетрапиррольных соединений с использованием реакции С-Н внедрения по карбеновому механизму в присутствии основания. В качестве источника карбена были использованы *N*-тозилгидразоны различных тетрапиррольных соединений.

Циклопропан производные **1'** и **2'** были получены при взаимодействии тозилгидразонов **1** и **2** со стирилом. Также, было обнаружено, что наряду с реакцией [2 + 1] циклоприсоединения протекает реакция С-Н внедрения по метиленовому фрагменту 1,4-диоксана, используемого в качестве растворителя. Разработанная методика взаимодействия тозилгидразона **2** с 1,4-диоксаном позволила получить соединение **2''**. В реакции *мезо*-замещенных тозилгидразонов **3-6** со стирилом образования ожидаемых производных циклопропана не происходило, в отличие от продуктов реакции внутримолекулярного С-Н внедрения. Следует отметить, что в случае циклизации порфирина **3** наблюдалась частичная миграция фрагмента пропионовой кислоты, приводящая к образованию продукта перегруппировки **3'**. Таким образом, изученные карбен-опосредованные реакции на основе *N*-тозилгидразонов открывают новые возможности синтетической химии тетрапиррольных соединений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90234



Литература

- 1 Hata, K. Highly regioselective Ir-catalyzed β -borylation of porphyrins via C-H bond activation and construction of β - β -linked diporphyrin // *Journal of the American Chemical Society*. 2005, №23, p. 8264–8265
- 2 Sugita, N. Regioselective β -silylation of porphyrins via iridium-catalyzed C-H bond activation // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2016, №43, p. 10189–10192



Synthesis of 4'4''-di-(methylethynylcarbinol)-dibenzo-18-crown-6 by the Grignard reaction

Kozinskaya Lyubov

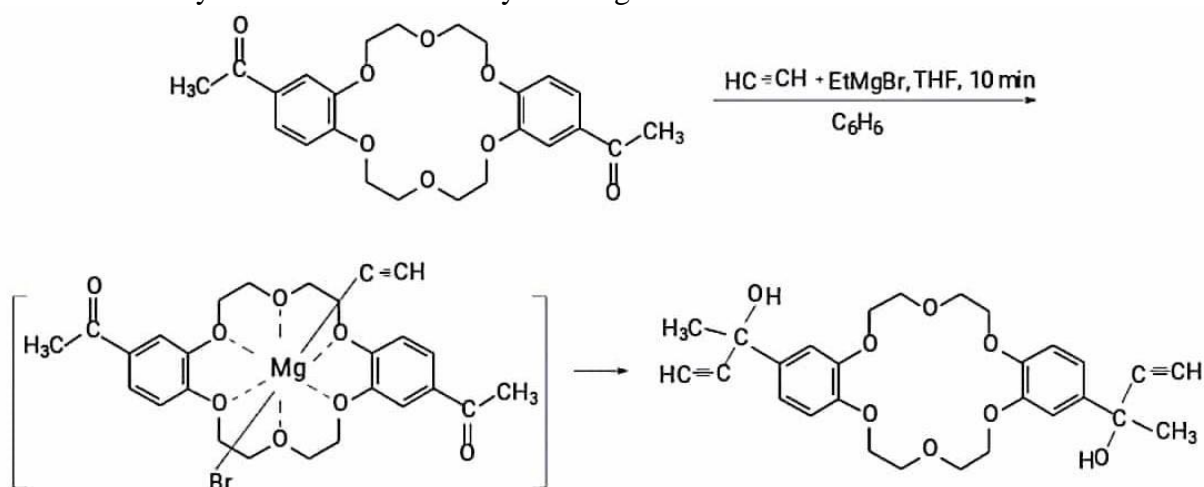
*Lecturer of The National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
faculty of Chemistry, Tashkent, Uzbekistan*

E-mail: lubasha_1985@mail.ru

Macrocyclic compounds are widely used in modern technology and science as ligands and metal complexes. The combination of an alcohol group with a triple carbon-carbon bond in the aromatic ring of dibenzo-18-crown-6 increases the synthetic and applied potential of these macrocycles [1]. 18-Crown-6 was used as a catalyst to improve the pyrroles yields. It proceeds selectively and results in formation of H-pyrroles with only trace amounts of vinylpyrroles [2].

Macrocyclic aldehydes and ketones are easily transported to the corresponding mono- and di- substituted acetylenic alcohols [3].

The main goal of this research is to develop the synthesis of acetylenic alcohol based on the 4'4''-diacetyl-dibenzo-18-crown-6 by the Grignard reaction:



The following scheme was proposed for this reaction. Alkynylation of carbonyl compounds with metal acetylides represents an alternative to the direct base-catalyzed alkynylation with gaseous acetylene. Reaction of aldehydes and ketones with *in situ* generated ethynylmagnesium bromide. Consistent gas-liquid contact in the continuous microflow setting is a prerequisite for effective generation of ethynyl-Grignard reagent from EtMgBr and acetylene. The protocol affords a number of acetylenic alcohols in high yields and short reaction times, under atmospheric pressure and low reaction temperature.

The Favorskii reaction is usually performed either by using a Grignard method. The first procedure involves a preliminary reaction of acetylene with Grignard reagent. The resulting acetylide reacts with the ketone giving a tertiary acetylenic alcohol in moderate to excellent yields.

The progress of the reaction was monitored by TLC on silufol, eluent acetone:hexane 1:2. Yield of 4'4''-di-(methylethynylcarbinol)-dibenzo-18-crown-6 is 67%.

- Holmes M., Schwartz L., Krische M: Intermolecular Metal-Catalyzed Reductive Coupling of Dienes, Allenes, and Enynes with Carbonyl Compounds and Imines // *Chemical Reviews*. 2018, № 118 (12). p. 6026-6052.
- Kaewchangwat, N.; Sukato, R.; Vchirawongkwin, V.; Vilaivan, T.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu S: Direct synthesis of aryl substituted pyrroles from calcium carbide: an underestimated chemical feedstock. // *Green Chem*. 2015, №17. p. 460–465.
- Deng, Q.; Shen, R.; Ding, R.; Zhang, L. Generation of Ethynyl-Grignard Reagent in a Falling Film Microreactor: An Expedient Flow Synthesis of Propargylic Alcohols and Analogues // *Adv. Synth. Catal*. 2014. № 356. p. 2931–2936.





Синтез и структурные особенности новых 7,8-бром(дибром)-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов

Колтун Д.С.,^{1,2} Иванов С.М.²

Студент, 5 курс специалитета

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

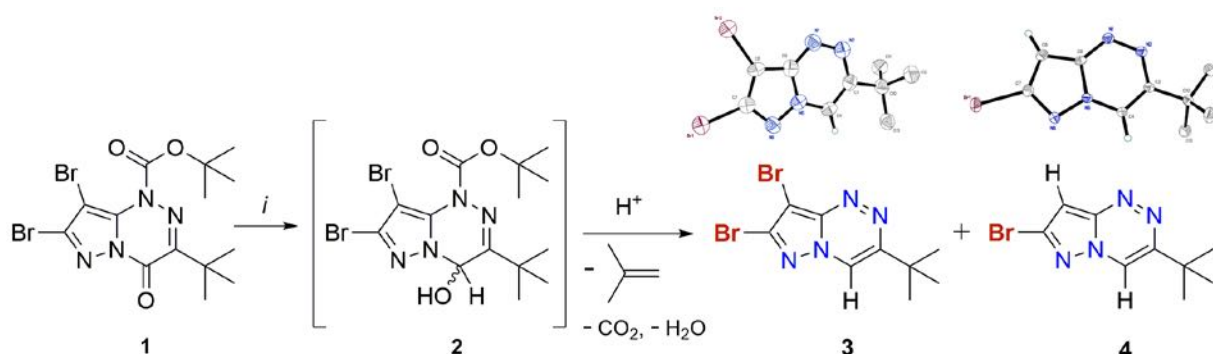
Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

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

Москва, Россия

E-mail: deniscoltun@yandex.ru

Азоло[1,2,4]триазины [1] являются важным классом гетероциклических соединений, проявляющих биологическую активность и находят применение в качестве эффективных противовирусных препаратов, например 1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин (Триазавирин) [2]. В продолжение наших работ [3,4], осуществлён синтез 7,8-дибром- и 7-бром-3-*tert*-бутилпиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов (**3,4**) в соответствии с превращениями, представленными на схеме.



Reagents and conditions:

i: $NaBH_4$, MeOH, r.t. - 50 °C, 1 h, then HCl/H_2O , 0 °C - r.t., 2 h, then Na_2HPO_4 , H_2O , r.t., 20 min (15-42%).

Обработка соединения **1** $NaBH_4$ в метаноле с последующим подкислением приводит к образованию новых 4-незамещённых пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов **3** и **4**. Реакция протекает через интермедиат **2**, которое в кислой среде отщепляет изобутилен, углекислый газ и воду. Образование продукта **4** можно объяснить *ipso*-замещением Br^+ на H^+ . Все соединения охарактеризованы различными физико-химическими методами исследования, в том числе РСА. Заместители в пиразольном цикле расположены в плоскости кольца (торсионные углы $\sim 180^\circ$), по сравнению с 4-оксо аналогами [5].

Литература

1. Voinkov E.K., Drokin R.A., Ulomskii E.N., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Rusinov V.L. Methods of Synthesis for the Azolo[1,2,4]Triazines: *Chem. Heterocycl. Compd.* 2020, 56(10), 1254-1273.
2. Rusinov V.L., Ulomskii E.N., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Azolo[5,1-с][1,2,4]triazines as a new class of antiviral compounds: *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2008, 57(5), 985-1014.
3. Ivanov S.M., Mironovich L.M., Kolotyrykina N.G., Shestopalov A.M. Synthesis and chemical properties of 8-lithio-4-oxopyrazolo[5,1-с][1,2,4]triazines: *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2019 68, 614-622.
4. Ivanov S.M., Lyssenko K.A., Mironovich L.M., Shestopalov A.M. Decarboxylation and electrophilic substitution in 3-*tert*-butyl-4-oxopyrazolo[5,1-с][1,2,4]triazines: *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2019, 68, 1714-1722.
5. Ivanov S.M., Koltun D.S. Synthesis and crystal structures of 7,8-bromo (dibromo)-3-*tert*-butylpyrazolo[5,1-с][1,2,4]triazines: *Struct. Chem.*, направлена для публикации.



**Аминоазолы в трехкомпонентном синтезе азолопиримидинкарбоксилатов****Константинова Е.А., Василькова Н.О.**

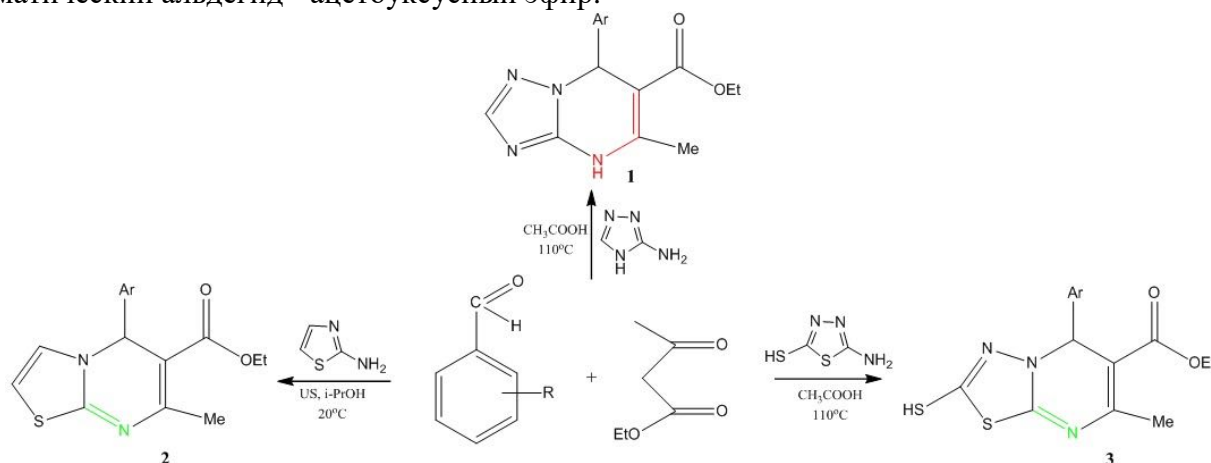
Студент, 3 курс бакалавриат

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

E-mail: kate-uliana@mail.ru

В настоящее время наблюдается интенсивное развитие химии гетероциклических соединений, обусловленное их высокой практической значимостью. Среди множества данных соединений стоит выделить представителей ряда азолопиримидинов, азолохиназолинов и родственно построенных систем, проявляющих люминесцентными, ферромагнитными, пестицидными и другими свойствами, что используется в современных областях науки и техники. Актуальными являются задачи синтеза азолопиримидинов (хиназолинов) методом мультикомпонентных реакций с использованием принципов «зеленой» химии.

В настоящей работе представлены новые данные по влиянию природы аминирующего агента на направление трехкомпонентной конденсации аминоазол (3-амино-1,2,4-триазол, 2-амино-1,3-тиазол, 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол) - ароматический альдегид - ацетоуксусный эфир.



Выбор условий реакций определялся природой аминирующего агента. В случае 3-амино-1,2,4-триазола, 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола реакцию проводили при кипячении в условиях кислотного катализа (ледяная CH_3COOH , 110°C); в связи с быстрым осмолением тиазольного цикла (в жестких условиях) реакцию проводили под действием УЗ-активации при 20°C (i-PrOH, ультразвуковая ванна УЗВ-2.8, мощность 230 Вт, $P_{\text{нагрева}}=130$ Вт, $\nu=35$ кГц).

В условиях реакции в зависимости от строения аминоазола при использовании одинаковой альдегидной и кетонной компоненты образуются азолопиримидины с различным строением пиримидинового фрагмента. Так, в случае 3-амино-1,2,4-триазола триазолопиримидинкарбоксилат 1 имеет енаминное строение. Реакции с участием 2-аминотиазола и 2-амино-5-меркаптотиадиазола протекают с образованием тиазоло(тиадиазоло)пиримидинкарбоксилата 2, 3 иминного строения.

Строение полученных соединений установлены с помощью ЯМР-спектроскопии (^1H , ^{13}C , HMBC, COSY, HSQC). Предложены схемы формирования продуктов с учетом основности амина (включает первоначальное взаимодействие альдегида и ацетоуксусного эфира (кетоновая конденсация) с образованием α,β -непредельного кетона, его аминирование и дальнейшую азоциклизацию).

Наличие функциональных групп в составе полученных соединений позволит в дальнейшем модифицировать структуры с целью расширения представителей ряда и поиска новых биологически активных соединений с практически полезными свойствами.



n-Аминокаликсарены, содержащие пропаргильные заместители на нижнем ободе**Корнильцев И.А.**

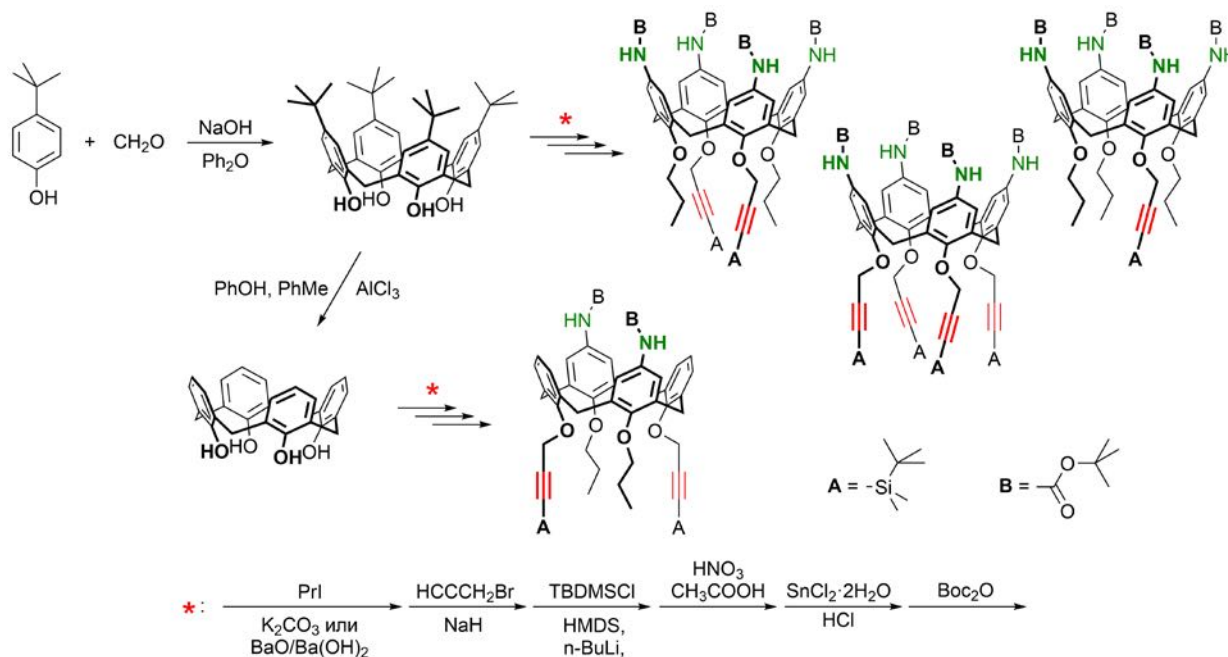
Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ilia.korniltsev@chemistry.msu.ru

Введение аминогрупп на верхний обод каликс[4]арена открывает путь к получению различных функциональных производных, в том числе – мочевины, проявляющих анионофорную активность. Пропаргильные группы, закреплённые на нижнем ободе макроцикла, создают возможность для дальнейшей модификации каликсаренов в реакциях катализируемого солями меди(I) азид-алкинового циклоприсоединения при селективном образовании катионофорных фрагментов 1,4-замещенных 1,2,3-триазолов. Сочетание amino- и пропаргильных групп на единой каликсареновой платформе позволяет получать гибридные уреидные/триазольные производные каликсаренов с аллостерически зависимыми катионофорными и анионофорными рецепторными сайтами, способными к ступенчатому или одновременному связыванию ионных пар.



В настоящей работе в многостадийных синтезах, включающих стадии селективного и/или исчерпывающего алкилирования/пропаргилирования нижнего обода каликс[4]арена, введения защитных *трет*-бутилдиметилсилильных групп в ацетиленовые фрагменты, (*инсо*-)нитрования верхнего обода макроцикла, восстановления нитрогрупп и введения защитных *трет*-бутоксикарбонильных групп, получена серия каликс[4]аренов, содержащих на верхнем ободе четыре защищенные аминогруппы, а на нижнем ободе одну, две или четыре защищенные пропаргильные группы. Также получен каликс[4]арен, содержащий по две защищенные amino- и пропаргильные группы в альтернированных ароматических фрагментах макроцикла, что подтверждено данными ЯМР-корреляций HMBC и HSQC. Возможность удаления защитных групп в ортогональных реакциях, как ожидается, позволит легко получать на основе синтезированных соединений широкий спектр новых гетеродитопных каликсареновых рецепторов.

Поиск подходов к синтезу полифункционализированных порфиринов для получения гибридных материалов

Коробков С.М.

Студент, 2 курс специалитета

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: skor42@inbox.ru

Устойчивость порфиринового макроцикла, его электронное строение и фотоактивность представителей данного класса соединений определяют востребованность поиска новых подходов для получения функциональных порфиринов для дальнейшего использования в различных актуальных областях химии.

Практическую ценность представляет создание гетерогенных фотокатализаторов путём иммобилизации функционализированных порфиринов на пористые неорганические подложки. Одним из таких материалов может являться наноструктурированный оксигидроксид алюминия (НОА), характеризующийся крайне высокой пористостью и низкой плотностью при достаточной механической прочности. Тем не менее в литературе описан единственный пример иммобилизации на поверхность НОА функциональной тетрапиррольной молекулы [1]. Целью данной работы является поиск стратегии синтеза порфиринов, содержащих полиароматический фрагмент и якорную группу для дальнейшей иммобилизации на поверхность НОА.

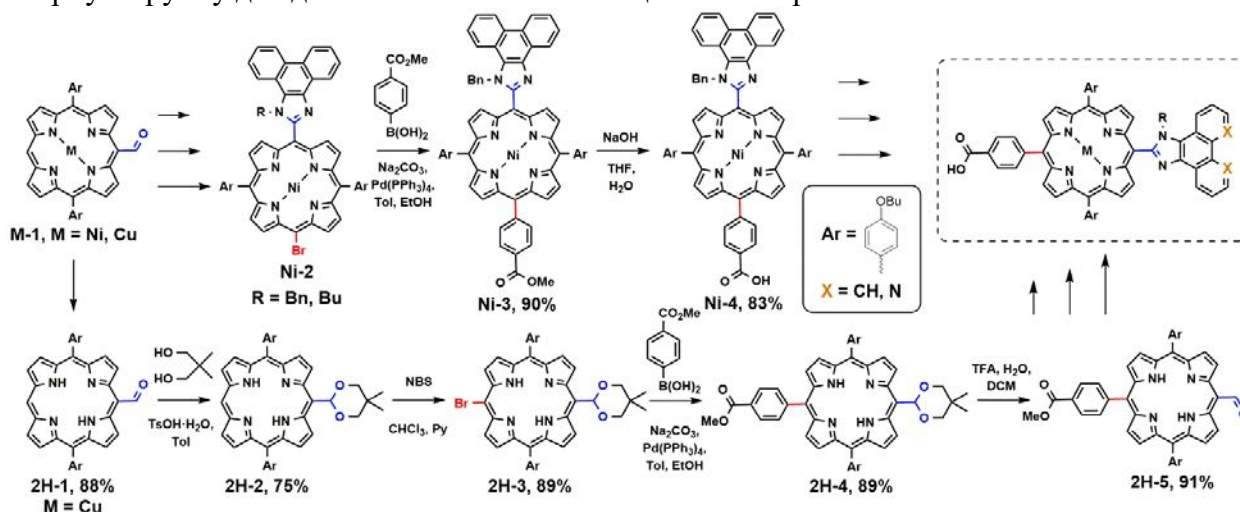


Рис. 1. Схема синтеза; тройная стрелка от Ni-1 - превращения описаны ранее [2]; тройные стрелки от Ni-4 и 2H-5 - планируемые стадии синтеза.

В результате настоящей работы были найдены оптимальные условия реакции кросс-сочетания для получения Ni-3 и 2H-4, а также отработано введение и удаление ацетальной защитной группы для селективного бромирования и дальнейшей функционализации свободных порфиринов. Для имидазолилпорфиринов никеля(II) (Ni-2 и далее) обнаружено неожиданное уширение сигналов ароматической области в спектрах ЯМР, которое было подробно изучено на примере Ni-2 и Ni-3 методом ЯМР в интервале температур от 223 до 323 К. Примечательно, что при пониженной температуре проявляется полная неэквивалентность протонов мезо-арильных заместителей, что связано с замедлением их вращения и возможностью реализации различной ориентации относительно аренимидазольного фрагмента.

Все полученные впервые соединения выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы набором физико-химических методов анализа.

Литература

- Martynov AG, Vykov A V., Gorbunova YG, Khodan AN and Tsivadze AY. Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces 2018; 54: 185-191.
- Коробков С.М., Бирин К.П. Ломоносов 2020; подсекция "Органическая химия": стендовый доклад "синтез полифункционализированных порфиринов для получения гибридных материалов".



«Функционально ориентированный синтез амидных производных 21-норпрегн-17(20)-ена и $\Delta 5,16$ – андростана – потенциальных антагонистов андрогенового рецептора»

^{1,2}Корольчук А.М., ²Латышева А.С., ²Поляков М.С., ³Новиков Р.А., ²Мишарин А.Ю., ²Золотцев В.А.

Студент, 5 курс специалитета

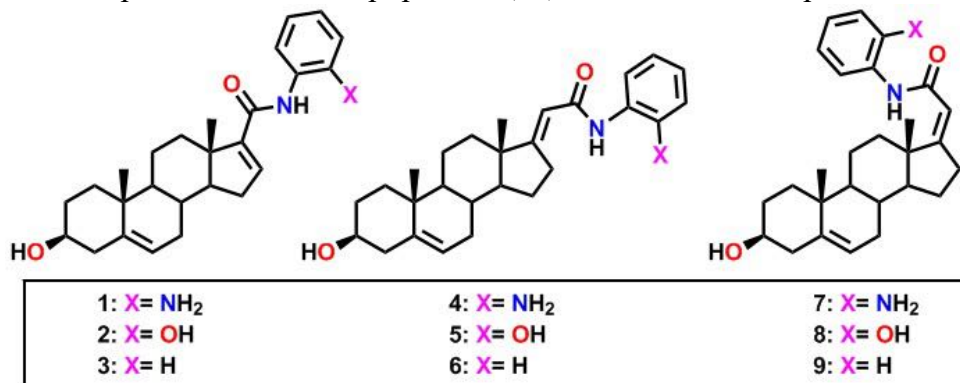
¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, кафедра тонкого органического синтеза и химии красителей, Москва, Россия

²Институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», Москва, Россия

³Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, Россия

Синтетические стероидные производные обладают высоким фармакологическим потенциалом в качестве потенциальных препаратов для борьбы с онкологическими заболеваниями. Данные соединения можно применять для подавления роста как андроген-зависимых, так и андроген-независимых опухолей. Результаты современных лабораторных и клинических исследований убедительно доказали, что азотсодержащие стероидные производные способны подавлять экспрессию генов, селективно активировать про-апоптотические факторы, стимулировать протеосомальную деградацию андрогенового рецептора и некоторых онкогенов.

Целью данной работы является синтез и исследование биологической активности новых амидных производных 21-норпрегн-17(20)-ена и $\Delta 5,16$ – андростана **1-9**.



В ходе работы были синтезированы 9 новых амидных производных 21-норпрегн-17(20)-ена и $\Delta 5,16$ – андростана. В качестве исходного стероидного сырья использовался коммерчески доступный прегненолон. По мере выполнения работы были синтезированы подходящим образом защищенные стероидные кислоты, содержащие карбоксильную группу при C17, которые могут выступать в качестве промежуточных стероидных блоков для получения разнообразных стероидных производных с целью исследования их биологической активности. Для синтеза упомянутой 3β -гидрокси-5,16-диена-20-овой кислоты был разработан метод, в котором ключевым интермедиатом является ацетат 16-дегидропрегненолона. 16-Дегидропрегненолон, в свою очередь, был синтезирован из ацетата прегненолона четырехстадийным синтезом. Амиды **1-3** были получены путем конъюгации стероидной кислоты с соответствующими замещенными анилинами. Для получения смеси геометрических E/Z изомеров амидов прегн-[17(20)]-ен-21-овой кислоты (**4-9**) был выбран метод, заключающийся во взаимодействии промежуточного йод-бром-стероидного производного с замещенными анилинами. Данная реакция протекает через характерную перегруппировку, позволяющую сразу получить смесь геометрических изомеров, которые далее разделяют хроматографически. Все полученные соединения были проанализированы и охарактеризованы спектрами МСВР, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР.

После выделения и очистки целевых соединений был проведен первичный скрининг их антипролиферативной активности в клетках карциномы простаты LNCaP и PC-3.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021 - 2030 годы)



Катионные амфифильные производные диэтанолamina и ряда аминокислот с симметричными и асимметричными радикалами в гидрофобном фрагменте**Короткин М.Д., Себякин Ю.Л.**

Студент, 4 курс бакалавриата

МИРЭА – Российский технологический университет,
институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, РоссияE-mail: maks.korotkin.99@mail.ru

Рост резистентности микроорганизмов к известным антибиотикам является важной проблемой, волнующей весь мир [1]. В последние годы проводится множество экспериментов, связанных с поиском новых биологически активных соединений, обладающих способностью преодолевать множественную антибиотическую резистентность, а также поражать бактериальные инфекции, сопровождающиеся образованием биопленок, и серьезные грибковые заболевания [2,3].

Целью данного исследования стала разработка схемы получения и синтез ряда производных аминокислот на основе диэфиров диэтанолamina, содержащих различные по длине алифатические радикалы и потенциально обладающих антибактериальной активностью (рис. 1).

Гидрофобный блок синтезированных соединений представлен двумя алкильными остатками или гибридными алкил-ацильными заместителями длиной C_6 и C_8 углеродных атомов. В состав гидрофильного фрагмента входят остатки таких аминокислот, как глицин, β -аланин, L-лизин и L-орнитин.

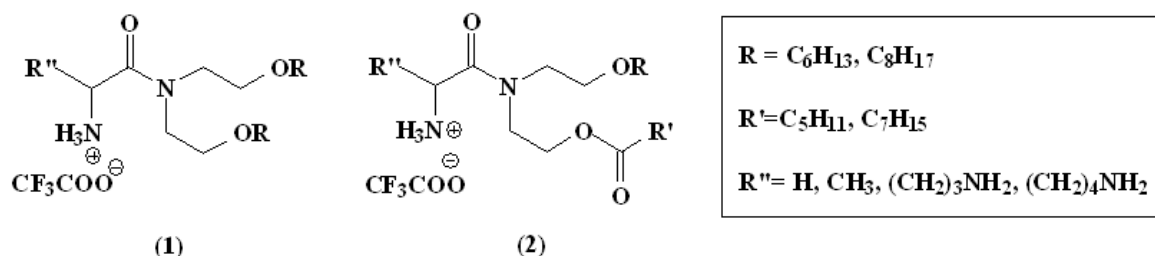


Рис. 1. Симметричные (1) и асимметричные (2) фрагменты в гидрофобном блоке.

Разработанная схема синтеза предусматривала проведение реакции O-алкилирования Вос-защитенного по аминогруппе диэтанолamina действием алкилбромидов в присутствии поташа. Получали смесь моно- и дизамещенного диэтанолamina, которую разделяли на колонке с силикагелем. Соединение с одной свободной гидроксильной группой подвергали дополнительной реакции ацилирования. На заключительном этапе синтеза после удаления защитных групп диэфиры диэтанолamina конъюгировали с различными аминокислотами. Структуру полученных соединений подтверждали данными 1H -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ № 20-04-00672.

Литература

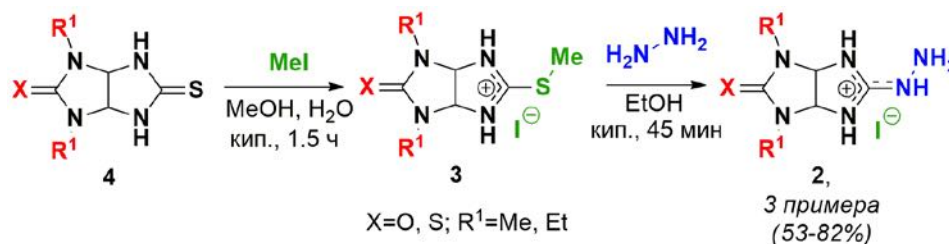
1. E. Tacconelli, N. Magrini, G. Kahlmeter, N. Singh. Global priority list of antibiotic-resistant bacteria to guide research, discovery, and development of new antibiotics // World Health Organization. 2017, V. 27. P. 318-327
2. S.M. Filatova, Z.G. Denieva, U.A. Budanova, Yu.L. Sebyakin. Synthesis of Low-Molecular-Weight Antibacterial Peptide Mimetics Based on Dialkyl- and Diacylamines // Moscow University Chemistry Bulletin. 2020, V. 75. P. 320-327.
3. M. Yar, N. Mushtaq, S. Afzal. Synthesis, reactions, applications, and biological activity of diethanolamine and its derivatives // Russian Journal of Organic Chemistry. 2013, V. 49. No. 7. P. 949–967.

**Синтез гидразонов на основе (тио)гликольурилов и изатинов.****Косолапова К. А.,^{1,2} Баранов В. В.,¹ Кравченко А. Н.^{1,3}***Студент, 1 курс магистратуры*¹*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*²*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия*³*Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова, Москва, Россия**E-mail: kseniya.kosolapova.kk@gmail.com*

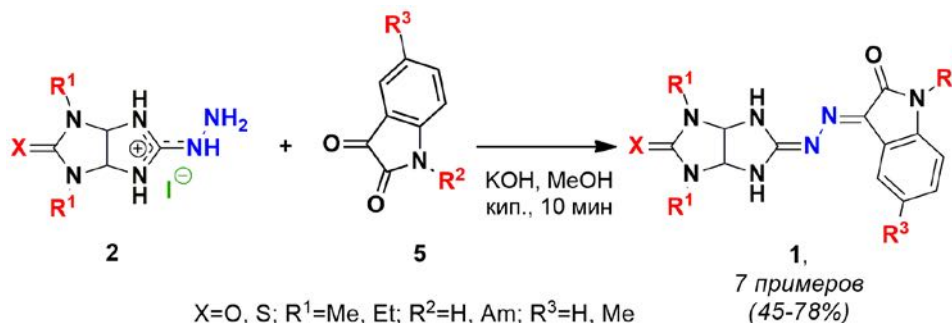
Производные гликольурилов, содержащие гуанидиновые фрагменты, находят различное применение в качестве антиоксидантов, G-CSF миметиков, противозепилептических, противосудорожных и антибактериальных средств [1-3]. Разнообразие практически важных свойств делает иминогликольурилы привлекательными объектами для изучения.

Целью настоящей работы стало расширение структурного разнообразия данного класса соединений, основанного на синтезе 4,6-алкиламещённых (*E*)-3-((5-оксо(тиоксо)гексагидроимидазо[4,5-*d*]имидазол-2(1*H*)-илиден)гидразоно)индолин-2-онов **1**, содержащих фрагменты изатинов и (тио)гликольурилов.

В работе осуществлен синтез исходных гидразинов **2**, полученных с выходами 53-82% при кипячении в растворе этанола метилтиурониевых солей **3** с гидразином. Метилтиурониевые соли **3** синтезированы *S*-метилированием соответствующих тиогликольурилов **4** метилиодидом (схема 1).

Схема 1

Целевые гидразоны **1** получены реакцией солей **2** с замещёнными изатинами **5** (схема 2). Поскольку реакции проводились в спиртовом растворе щёлочи, продукты реакции представляли собой свободные основания.

Схема 2

Строение новых соединений **1** подтверждено данными ¹H и ¹³C ЯМР и ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения.

Литература

1. Luengo, J. I.; Chan, J. A.; Breen, A. L. US Patent 5981551.
2. Luengo, J. I.; Duffy, K. J. US Patent 6630470.
3. Sal'keeva, L. K.; Rösenthaller, G.-V.; Bakibaev, A. A.; Voitiček, P.; Shibaeva, A. K.; Taishibekova, E. K.; Zhortarova, A. A.; Sugralina, L. M. Russ. J. Gen. Chem. 2015, 85, 88. [Zh. Obshch. Khim. 2015, 85, 95.]





Синтез амидов карбоновых кислот с имидным и алициклическим фрагментами и исследование их генотоксической активности

Котелевская В.М.,¹ Фирстова А.А.,¹ Кофанов Е.Р.,¹ Ковалева М.И.²

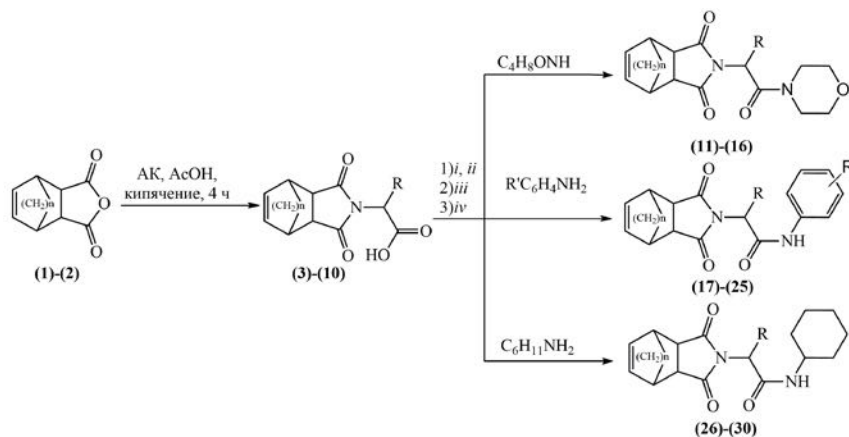
Студент, 2 курс магистратуры

¹Ярославский Государственный Технический Университет,
институт Химии и Химической технологии, Ярославль, Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова, Ярославль, Россия

E-mail: vzakshievskaja@mail.ru

Наша работа посвящена синтезу амидов карбоновых кислот, содержащих циклоалкенильные и имидный фрагменты, а также исследованию их мутагенной активности и влияния на агрокультуры. Синтез таких соединений представлен на схеме 1.



Реагенты и условия: : 1) *i*: SOCl₂, DMF, кипячение, 3 ч или PCl₅, CH₂Cl₂, *ii*: амин, Et₃N, кипячение, 5 ч; 2) *iii*: CDI, амин, кипячение 4-7 ч; 3) *iv*: EtOOCCl, амин, Et₃N, кипячение, 2-4 ч;

(1) n=0; (2) n=1; (3) n=0 R=H; (4) n=1 R=H; (5) n=0 R=iPr; (6) n=1 R=iPr; (7) n=0 R=CH₂Ph; (8) n=1 R=CH₂Ph; (9) n=0 R=iBu; (10) n=1 R=iBu; (11) n=0 R=H; (12) n=1 R=H; (13) n=0 R=iPr; (14) n=1 R=iPr; (15) n=1 R=CH₂Ph; (16) n=0 R=iBu; (17) n=0 R=H R'=NO₂; (18) n=1 R=iBu R'=NO₂; (19) n=0 R=iBu R'=NO₂; (20) n=1 R=H R'=OH; (21) n=1 R=iPr R'=OH; (22) n=0 R=iBu R'=OH; (23) n=1 R=iBu R'=OH; (24) n=1 R=CH₂Ph R'=CH₃; (25) n=0 R=i-Bu R'=CH₃; (26) n=1 R=H; (27) n=1 R=iBu; (28) n=0 R=H; (29) n=1 R=iPr; (30) n=0 R=iBu

В данной работе осуществляли синтез ряда амидов карбоновых кислот, содержащих в своей структуре имидный, циклогексеновый и норборненовый циклы и фрагменты природных аминокислот. Нами были опробованы известные методы синтеза амидов *N*-замещенных имидов дикарбоновых кислот, а также предложен новый способ получения амидов с высоким выходом. Преимуществом предложенного синтеза является применение доступных и недорогих реагентов.

Биологическая активность соединений определялась в лабораторных условиях методом *Allium*-тест [1]. Так как полученные соединения потенциально полезны для применения в сельском хозяйстве была проведена оценка биологических эффектов: анализ частоты индуцированных хромосомных aberrаций в меристематической ткани проростков корешков лука *Allium cepa* (*Allium*-тест), цитотоксичность соединений, хромосомные нарушения.

По результатам биотестирования можно сделать вывод, что полученные соединения обладают рострегулирующими свойствами. Показано, что наличие нитрогруппы в структуре соединения придает ему ингибирующие свойства и способность индуцировать хромосомные перестройки, тогда как наличие алифатической углеродной цепи, метильной группы и морфолинового фрагмента, напротив, придает рострегулирующие свойства, не вызывая при этом мутагенного эффекта [2].

Литература

1. Прохорова И.М., Ковалева М.И., Фомичёва А.Н. Генетическая токсикология: лабораторный практикум. Ярославль: ЯрГУ. 2005. 132 с.
2. A. A. Firstova, E. R. Kofanov, V. M. Zakshevskaya, M. I. Kovaleva // Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2019, Vol. 45, No. 3, pp. 204–213. DOI: 10.1134/S0132342319030023



Ароматическое нуклеофильное присоединение цианид-иона к порфиринатам фосфора (V)

Котлова И.А.¹, Сафонова Е.А.², Горбунова Ю.Г.^{2,3}, Цивадзе А.Ю.^{2,3}

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Факультет естественных наук, Москва, Россия

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

³Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: kot-tlova@mail.ru

Тетрапиррольные соединения известны своей устойчивой многоэлектронной π -системой, и существуют лишь единичные примеры реакций, ведущих к нарушению ароматической системы таких молекул. Так, недавно в нашей группе было показано, что фталоцианинаты фосфора (V) обладают способностью к ароматическому нуклеофильному присоединению к макроциклу.

В данной работе была исследована возможность протекания аналогичных процессов с порфиринами фосфора (V). На примере комплекса $[(\text{TPP})\text{P}(\text{OEt})_2]^+$ (**1a**) было исследовано взаимодействие с цианид-ионами. Было продемонстрировано, что при добавлении цианида тетрабутиламмония (TBA^+CN^-) к раствору **1a** наблюдается bathochromic сдвиг полосы Soret с 431 нм до 452 нм, исчезают Q-полосы исходного комплекса и появляется новая широкая полоса с максимумом 792 нм (Рис. 1).

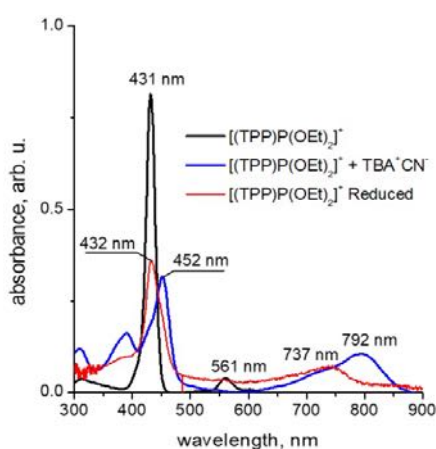


Рис. 1 ЭСП $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора исходного комплекса **1a** $[(\text{TPP})\text{P}(\text{OEt})_2]^+$ в CHCl_3 , при добавлении 1 М раствора TBA^+CN^- в CHCl_3 и при электрохимическом восстановлении.

Чтобы установить природу происходящего процесса, были использованы методы электрохимии, ЭПР и ЯМР спектроскопии. Было показано, что спектр поглощения при электрохимическом восстановлении **1a** (Рис. 1) значительно отличается от спектра поглощения, наблюдаемого при добавлении к **1a** TBA^+CN^- .

Кроме того, сигнала в ЭПР спектре продукта взаимодействия **1a** и TBA^+CN^- при комнатной температуре не обнаружено, что позволяет утверждать, что восстановления не происходит. При этом, в ^1H ЯМР спектре продукта наблюдается расщепление одного сигнала β -пиррольных протонов при 9.07 м.д. на 4 неэквивалентных мультиплетных сигнала, что соответствует нарушению симметрии молекулы при присоединении цианид-иона. Также наблюдается расщепление сигналов протонов фенильных заместителей. Таким образом, полученные спектральные данные позволяют предположить, что при взаимодействии **1a** и TBA^+CN^- происходит ароматическое нуклеофильное присоединение (Схема 1), что является первым примером реакции подобного типа для комплексов порфиринов. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00410).

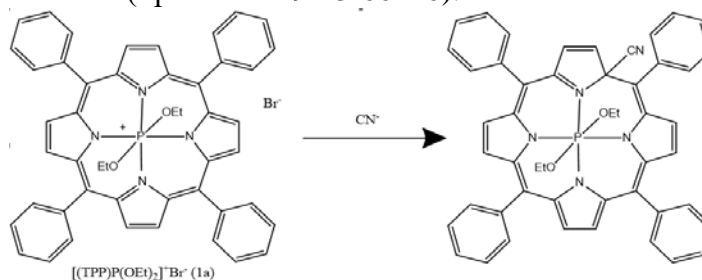


Схема 1. Предполагаемый процесс присоединения цианид-иона к порфирилату фосфора (V) **1a**.



Новый способ синтеза 5-амино-1,2,4-тиадиазолов по реакции N-хлорамидинов с тиоизоцианатами

Котлярова В.Д., Тарасенко М.В., Шетнев А.А.

Студент, 1 курс магистратуры

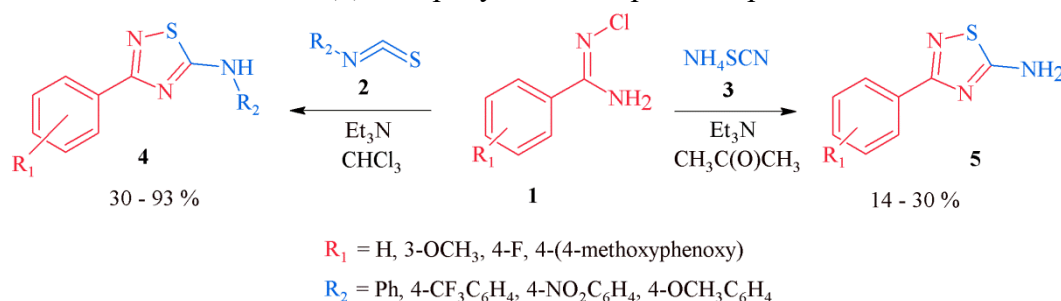
Ярославский государственный педагогический университет имени К.Д.Ушинского,
Центр трансфера фармацевтических технологий имени М.В. Дорогова, Ярославль,
Россия

E-mail: kvd35@mail.ru

Среди пятичленных азот- и серосодержащих гетероциклов 5-амино-1,2,4-тиадиазолы являются перспективными объектами в фундаментальных исследованиях по органической химии и биомедицине. Являясь биоизостером пиримидина и оксадиазола, данные соединения обладают значительным терапевтическим потенциалом [1].

В литературе описано несколько способов получения 1,2,4-тиадиазольного цикла, протекающих в довольно жёстких условиях [2-3].

В данной работе предложен новый способ получения 1,2,4-тиадиазольного цикла (4, 5), основанный на взаимодействии N-хлорамидинов (1) с тиоизоцианатами (2), а также тиоцианатом аммония (3), не требующий нагревания реакционной массы.



Исходные хлорамидины (1) были получены двухстадийным методом, исходя из коммерчески доступных амидоксимов, которые были трансформированы в соответствующие амидины по реакции восстановления водородом на палладиевом катализаторе, с последующим хлорированием интермедиатов N-хлорсукцинимидом в метаноле в присутствии карбоната калия.

Первоначально для конденсации полученных хлорамидинов 1 с тиоцианатом аммония 3 была выбрана система NaOH/ДМСО, успешно зарекомендовавшая себя в синтезе 1,2,4-оксадиазолов [4]. Однако, в случае 1,2,4-тиадиазолов ее применение давало низкий выход целевых продуктов. В дальнейшем лучшие результаты по выходам целевых продуктов были получены при использовании триэтиламина в ацетоне, либо хлороформе.

В докладе будут обсуждаться синтетические аспекты создания серии производных 3,5-дизамещенных-1,2,4-тиадиазолов. Строение и чистота полученных соединений подтверждены с использованием физико-химических методов анализа.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-600-64.

Литература

1. Li, Y. Thiadiazole a Promising Structure in Medicinal Chemistry / Y. Li, J. Geng, Y. Liu, S. Yu // ChemMedChem. 2013, №8. p. 27–41.
2. Unangst, P.C. Preparation of novel 1,2,4-thiadiazoles by cyclization with 4-methylbenzenesulfonyl cyanide (tosyl cyanide) / P.C. Unangst, G.P. Shrum, D.T. Connor // Journal of Heterocyclic Chemistry. 1993, №30. p. 357–359.
3. Wilkins, D.J. 1,2,4-Thiadiazoles / D.J. Wilkins // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. 2008, №5. p. 487–513.
4. Baykov, S. The first one-pot ambient-temperature synthesis of 1,2,4-oxadiazoles from amidoximes and carboxylic acid esters / S. Baykov, T. Sharonova, A. Shetnev, S. Rozhkov, S. Kalinin, A. V. Smirnov // Tetrahedron. 2017, №73. p. 945–951.





Изучение взаимодействия азабициклоалкенов с подсодержащими и халькогенирующими реагентами

Котова Е.Ю.

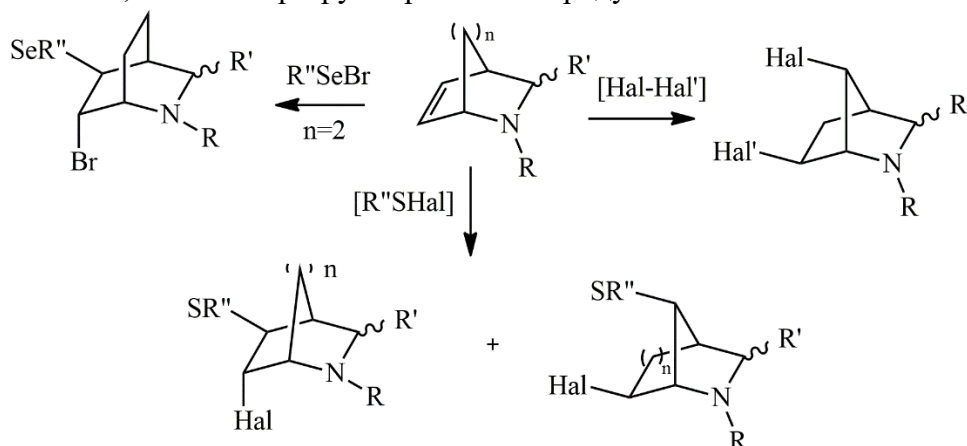
Студент, 6 курс специалитета

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

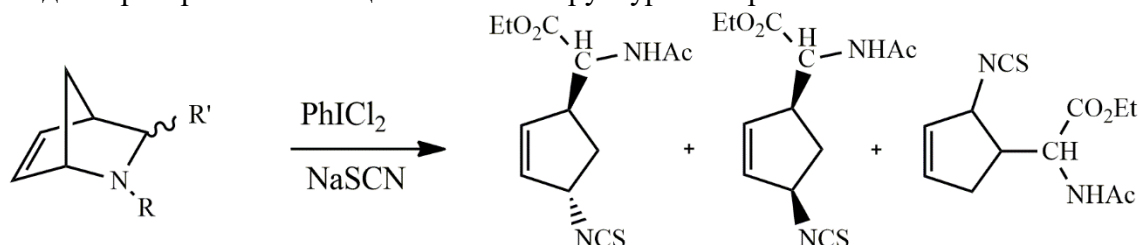
E-mail: kotowacatia@yandex.ru

Азабициклический каркас входит в состав многих природных биологически активных молекул, таких как кокаин, хинин, эпибатидин, ибогаин. Кроме того, на основе 2-азанорборненового каркаса синтезируют бициклические аналоги аминокислот, применяющиеся для исследования структуры белка, а реакции с раскрытием цикла в производных 2-азанорборнена используют для синтеза хиральных пятичленных циклических структур, близких по строению к моносахаридам и являющихся потенциальными гликомиметиками [1]. При этом азабицикло[2.2.n]алкены в реакциях электрофильного присоединения изучены незаслуженно мало, несмотря на то, что высокая регио- и стереоселективность AdE-реакций позволяет вводить функциональные группы с созданием оптически активных центров с известной конфигурацией, что может стать незаменимым инструментом в модификации как азабициклических структур, так и их производных.

На примере взаимодействия N-замещенных 2-азабицикло[2.2.n]алкенов (n=1,2) с галогенирующими и халькогенирующими реагентами (PhICl_2 , KHal_2 фенилсульфенхлоридом, фенилселенбромидом, а также системами $\text{PhSOEt-Me}_3\text{SiHal}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) и тиобисморфолин- SOCl_2) было найдено, что электрофильное присоединение протекает с высокими выходами с образованием как перегруппированных, так и неперегруппированных продуктов.



Следует отметить, что взаимодействие 2-азанорборнена с системой $\text{PhICl}_2\text{-NaSCN}$ приводит к раскрытию азабициклической структуры и образованию смеси аминокислот:



Литература

1. Wojaczyńska E., Wojaczyński J., Kleniewska K., Dorsza M., Olszewski T. K. 2-Azanorbornane – a versatile chiral aza-Diels–Alder cycloadduct: preparation, applications in stereoselective synthesis and biological activity. // *Org. Biomol. Chem.* 2015. V. 13. P. 6116-6148.





**Синтез и биологические свойства производных
2-(хинолин-2-ил)-4-нитро-1,3-трополонов
Красникова Т.А.**

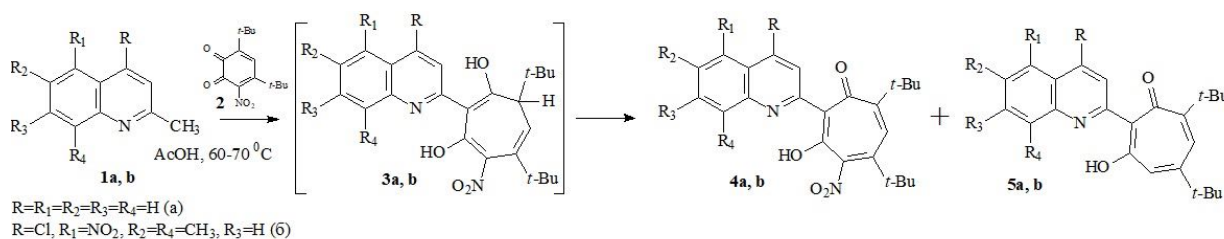
Студент, 2 курс магистратуры

Южный федеральный университет, НИИ Физической и органической химии,

Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: runaroundwoman060197@gmail.com

1,3-Трополоны – перспективные органические соединения с важными фармакологическими эффектами. Кислотно-катализируемая реакция 1,2-бензохинонов с 2-метилазотистыми гетероциклическими системами приводит к расширению *o*-хинонового цикла и образованию производных 2-(хинолин-2-ил)-4-нитро-1,3-трополона **4** и 2-(хинолин-2-ил)-1,3-трополона **5**.



Полученные соединения проявили высокую цитотоксическую активность *in vitro* в отношении клеточных линий рака яичника OVCAR8 (1.33-2.62 мкг/мл), OVCAR3 (0.63-4.73 мкг/мл), рака легкого H441 (0.70-2.62 мкг/мл), A549 (1.61-4.05 мкг/мл), рака толстой кишки HCT116 (1.15-2.15 мкг/мл), рака поджелудочной железы Panc1 (0.51-0.95 мкг/мл). Данные диапазоны цитотоксичности указывают на наибольшую противораковую активность по сравнению с используемыми в современной практике противоопухолевыми препаратами цисплатином и хиноктиолом. Кроме того, соединение **4b** уменьшало образование колоний, индуцированных апоптозом при раке яичников (OVCAR-3, OVCAR-8) и клеточные линии рака толстой кишки (HCT 116).

Работа выполнена под руководством к.х.н., в.н.с. ФОХ ЮИЦ РАН Саяпина Ю.А. и поддержана грантом ФИ 0110 Базовая часть / БАЗ0110/20-3-09-ИХ.

Синтез и биологическая активность полусинтетических производных 4-хлорпинзелина выделенного из гриба *Alternaria sonchi*

Кретов Д.А.¹, Далинова А.А.², Берестецкий А.О.²

Студент, 4 курс бакалавриата

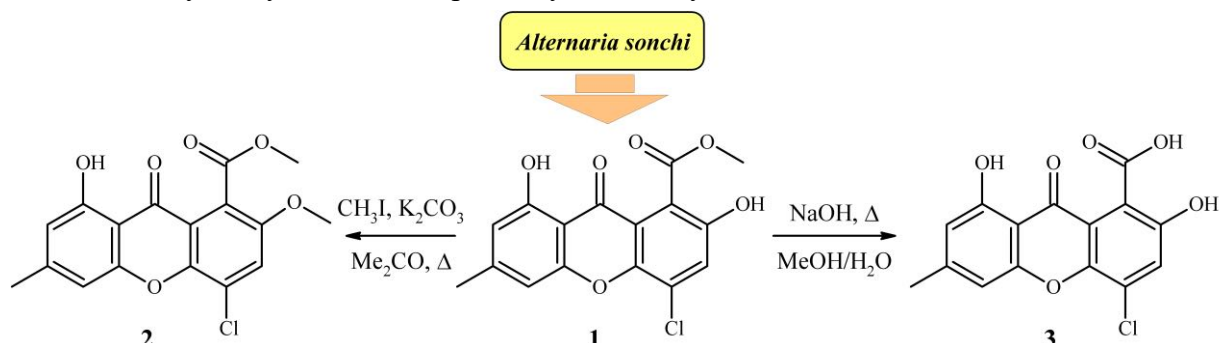
¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, институт технологии, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, г. Санкт-Петербург, г. Пушкин, Россия

E-mail: roadto9021@gmail.com

Мажорный метаболит фитопатогенного гриба *Alternaria sonchi* S-102 4-хлорпинзелин **1**, относится к классу ксантонов и продуцируется с титром свыше 2.7 г/кг. Некоторые метаболиты данного класса рассматриваются в качестве потенциальных гербицидов [1]. Но в отличие от **1** выход этих соединений в культуре грибов-продуцентов невелик. Несмотря на то, что **1** не проявляет значимой фитотоксической, антибактериальной и инсектицидной активности, продукты его химических превращений ранее не изучались. В данной работе химическую модификацию **1** осуществляли с целью изменения числа групп-доноров и акцепторов водородной связи в молекуле, так как эти параметры входят в набор дескрипторов для прогнозирования гербицидного, фунгицидного и инсектицидного потенциала вещества [2].

Блокирование фенольных гидроксильных групп 4-хлорпинзелина осуществляли путем алкилирования избытком иодистого метила в среде ацетона с добавлением поташа. Несмотря на избыток алкилирующего агента и полную конверсию 4-хлорпинзелина, основным продуктом реакции являлся монометилованный ксантон **2**. Это соединение очищали методом колоночной хроматографии. Однако из-за трудностей очистки производное **2** в индивидуальном виде удалось выделить лишь с выходом 12%. Гидролиз сложноэфирного фрагмента **1** осуществили действием водно-спиртовой щелочи. Полученную ксантонкарбоновую кислоту **3** выделили с выходом 97%.



Строение полученных производных 4-хлорпинзелина подтверждено с помощью ЯМР ¹H, ¹³C, ¹³Cdept спектроскопии. Фитотоксическую активность веществ оценивали на надколотых листовых высеках осота полевого и пырея ползучего в концентрации 2 мг/мл. Антимикробную активность оценивали в отношении *Bacillus subtilis* методом бумажных дисков в концентрации 100 мкг/диск.

Соединения **2** и **3** проявили фитотоксическую активность (диаметр поражения 5 мм), при этом **2** продемонстрировал и антимикробную активность. Таким образом, путем одностадийных химических превращений из биологически не активного 4-хлорпинзелина удалось синтезировать два новых фитотоксичных ксантона.

Литература

- Zhao D., Han X., Wang M., Zeng Y., Li Y., Ma G., Liu J., Zheng C., Wen M., Zhang Z., Zhang P., Zhang C. Herbicidal and Antifungal Xanthone Derivatives from the Alga-Derived Fungus *Aspergillus versicolor* D5 // *J. Agric. Food Chem.* 2020, Vol.68, p.11207-11214.
- Avram S., Funar-Timofei S., Borota A., Chennamaneni S. R., Manchala A. K., Muresan S. Quantitative estimation of pesticide-likeness for agrochemical discovery // *Journal of Cheminformatics.* 2014. 6(1).

Синтез водорастворимых фталоцианинов на основе 2,6-бис-(гидроксиметил)-*n*-крезола как фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии

Кройтор А.П.¹, Мартынов А. Г.¹, Сафонова Е.А.¹,
Горбунова Ю. Г.^{1,2}, Цивадзе А. Ю.^{1,2}

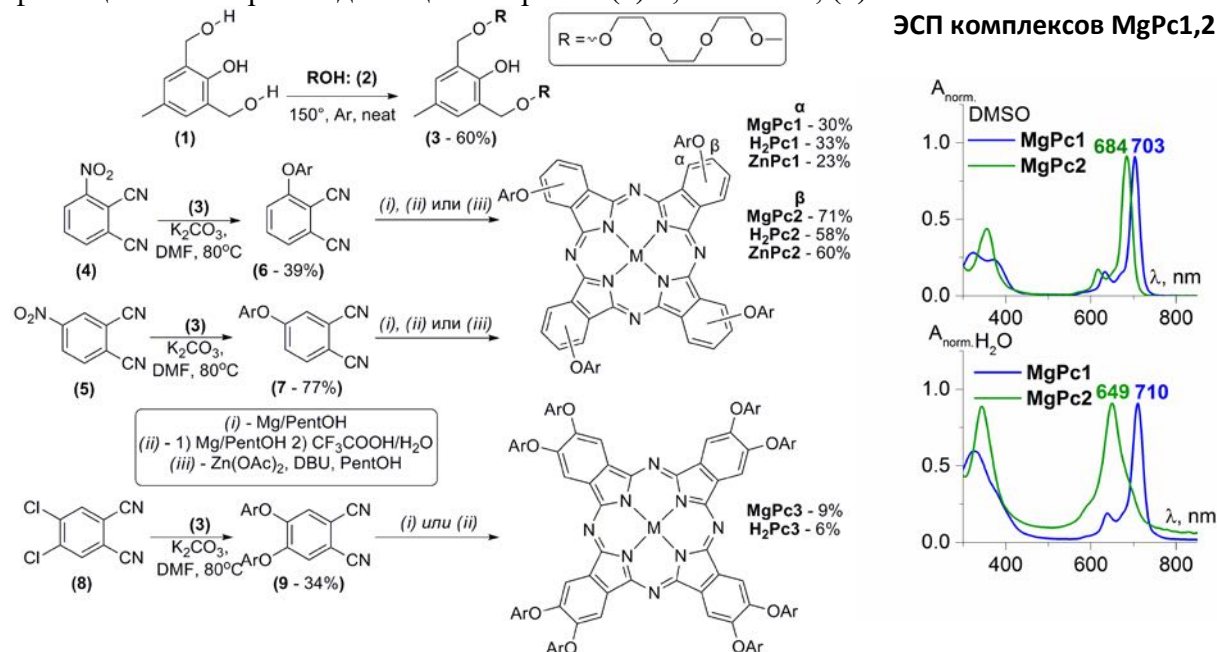
Младший научный сотрудник

¹ Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

² Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия.
e-mail: andreykroytor96@gmail.com

Антибактериальная фотодинамическая терапия представляет собой способ уничтожения патогенных микроорганизмов под действием синглетного кислорода (¹O₂), образующегося при воздействии света на фотосенсибилизаторы, среди которых особое внимание привлекают водорастворимые фталоцианины. Введение в молекулы фталоцианинов объемных гидрофильных заместителей позволяет увеличить их растворимость в воде и снизить способность к агрегации, подавляющей генерацию синглетного кислорода, поэтому поиск новых подходов к созданию растворимых неагрегирующих фталоцианинов является актуальной задачей.

В данной работе в качестве универсального синтетического предшественника водорастворимых арилокси-замещенных фталоцианинов был использован 2,6-бис-(гидроксиметил)-*n*-крезол (**1**), в котором алифатические ОН-группы могут быть замещены остатками различных спиртов. Так, при взаимодействии крезола (**1**) с монометилловым эфиром триэтиленгликоля (**2**) был получен фенол (**3**) с выходом 60%. Далее при взаимодействии соединения (**3**) с 3- и 4-нитрофтalonитрилами (**4**), (**5**), а также 4,5-дихлорфтalonитрилом (**8**) были получены продукты ароматического нуклеофильного замещения (**6-8**), из которых темплатной конденсацией были получены комплексы цинка и магния **ZnPc1-2** и **MgPc1-3**, деметаллированием комплексов магния были также получены фталоцианины **H₂Pc1-3**. Показано, что наибольшую реакционную способность в реакциях конденсации проявляет фтalonитрил (**7**), тогда как выходы фталоцианинов при конденсации нитрилов (**6**) и, особенно, (**9**) значительно снижаются.



Все полученные фталоцианины растворимы в воде, но согласно данным электронной спектроскопии поглощения лишь α -замещенный комплекс **MgPc1** и октазамещенные соединения **MgPc3** и **H₂Pc3** не агрегировали в водных растворах. На примере фталоцианина **H₂Pc3** показано, что он сохраняет способность к генерации ¹O₂ как в ДМСО ($\phi = 23\%$), так и в воде ($\phi = 49\%$).

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №19-13-00410.



Химические превращения этил-7-амино-4-оксо-3-*трет*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоксилата

Крюкова А.А., Андреева В.Е.

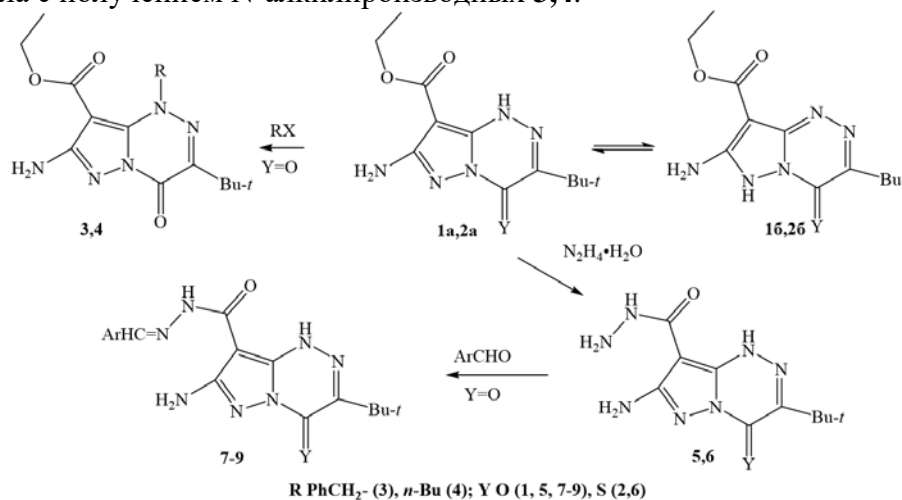
бакалавры

Юго-Западный государственный университет, Естественно-научный факультет,
Курск, Россия

e-mail: anna.kriukova2017@yandex.ru

Изучение реакционной способности производных пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов обусловлено их практическим применением в качестве биологически активных веществ и других полезных соединений, а также широкими синтетическими возможностями данного класса соединений, что отражено в многочисленных публикациях [1-4].

Данное исследование посвящено изучению реакционной способности производных пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов. В качестве исходного соединения взят этил 7-амино-4-оксо-3-*трет*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоксилат (**1**), который получен межмолекулярной конденсацией циануксусного эфира с 4-амино-3-метилсульфанил-5-оксо-1,2,4-триазином в среде пиридина при кипячении. Рентгеноструктурный анализ соединения **1** показал, что он находится в форме **1a**, вместо приписываемой ранее формулы **16**. Это позволило нам провести алкилирование по атому азота в положении 1 гетероцикла с получением *N*-алкилпроизводных **3,4**.



Кипячение соединения **1** с P_2S_5 привело к замещению оксогруппы на тиоксогруппу с получением тиоаналога **2**. Нуклеофильное замещение этоксигруппы на гидразиновую проходит при кипячении соединений **1,2** с 84 %-ным гидразингидратом в спиртовой среде с выделением 7-амино-4-оксо(тиоксо)-3-*трет*-бутилпиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбгидразидов (**5,6**). Карбгидразид **5** при нагревании в течение 20-40 мин с арилальдегидами в полярном растворителе в присутствии катализатора (H_2SO_4) образует соответствующие арилиденпроизводные (**7-9**) – твердые кристаллические вещества, строение которых подтверждено спектральными данными.

Литература

1. Иванов С.М. Синтез 7(8)-нитро(динитро)-3-*трет*-бутил-4-оксопиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов // ЖОрХ. 2021. Т.57. №2. С.177-187.
2. Миронович Л.М., Иванов С.М., Колотыркина Н.Г. Синтез 3-*трет*-бутил-4-гидрокси-1,4-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов // ЖОрХ, 2020, 56, № 4, с. 547–556.
3. S. M. Ivanov. Carbon-Metalated Triazines and Tetrazines: Synthesis and Reactivity // J Heterocyclic Chem. 2020. 57. P.3510-3530.
4. Иванов С.М., Миронович Л.М., Даева Е.Д., Миняев М.Е. Литиирование и силилирование 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксопиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазинов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. №5. С.1009-1021.



Синтез 1,3-дизамещённых селеномочевин и их изостерических аналогов**Кузнецов Я.П.**

Магистр 1 курса

Бурмистров В.В.

Преподаватель

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

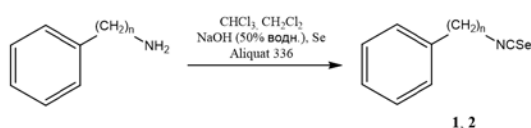
E-mail: yroner@mail.ru

Синтез и создание лекарственных препаратов против социально значимых заболеваний является одной из фундаментальных проблем современной медицинской химии. Определённым фармацевтическим значением обладают селеноорганические соединения. Например, селеносодержащие вещества модулируют активность индуцированного вирусом врожденного и адаптивного иммунитета, что способствует защите организма от вирусных инфекций, включая ВИЧ-1. Следует отметить, что поддержка иммунных эффектов и модуляция иммуносупрессивных механизмов является обоснованием иммуномодулирующего подхода в лечении COVID-19 [1].

Одним из способов синтеза селеномочевин является взаимодействие изоселеноцианатов с аминами. Данный способ имеет ряд преимуществ, связанных со стабильностью, относительно низкой токсичностью исходных реагентов и высокой скоростью протекания реакции.

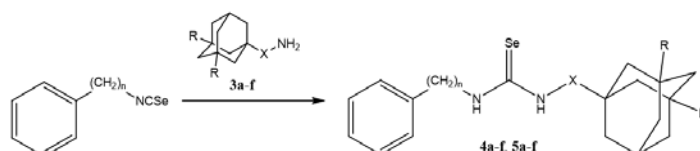
На основе данного способа синтезированы адамантилсодержащие 1,3-дизамещённые селеномочевины с выходами до 75% (схемы 2 и 3). Непосредственно синтез изоселеноцианатов осуществляли по известной методике [2] из соответствующих аминов действием дихлоркарбена с последующим добавлением элементарного селена (схема 1).

Схема 1



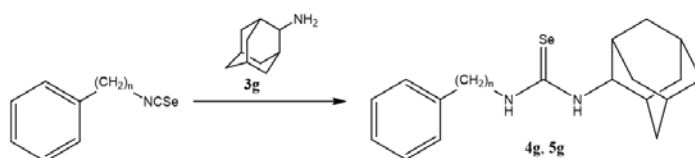
n = 0 (1), 1 (2)

Схема 2



n = 0, R = H, X = “-” (4a); X = CH₂ (4b); X = CH(CH₃) (4c); X = CH₂CH₂ (4d), X = 1,4-Ph (4e); R = CH₃, X = “-” (4f);
n = 1, R = H, X = “-” (5a); X = CH₂ (5b); X = CH(CH₃) (5c); X = CH₂CH₂ (5d), X = 1,4-Ph (5e); R = CH₃, X = “-” (5f);

Схема 3



Все полученные соединения были подтверждены с помощью ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопией и хромато-масс-спектрометрей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00298).

Автор выражает благодарность научным руководителям: д.х.н., проф. Шишкину Е. В. и д.х.н., проф. Бутову Г.М.

Литература

1. Gasmi A., Tippairote T., Mujawdiya P.K., Peana M., Menzel A., Dadar M., Benahmed A.G., Björklund G. Clin Immunol., 2020, 220, 108545.
2. Zakrzewski J., Huras B., Kiekzewska A. Synthesis, 2016, 48, 85-96.

Изучение влияния комплексообразования на реакционную способность оснований Шиффа и диастереоселективность реакции имин-кетенового циклоприсоединения по Штаудингеру

Кузнецова Ю.В., Петровская Л.М., Филатов В.Е.

Студентка 6 курса специалитета

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

E-mail: ulenkaiulenska@mail.ru

Реакция [2+2] имин-кетенового циклоприсоединения, также известная как реакция циклоприсоединения по Штаудингеру, является классическим методом создания β -лактамного цикла и была многократно опробована на широком спектре различных субстратов, в том числе для создания спироконъюгированных соединений [1]. Несмотря на то, что синтез β -лактамов по Штаудингеру известен более 100 лет, он все еще представляет синтетический интерес, поскольку является наиболее удобным способом создания β -лактамного цикла – ключевого фрагмента антибиотиков и биологически активных соединений.

Ранее научным коллективом НИЛ БАОС кафедры органической химии химического факультета МГУ на основе реакции имин-кетенового циклоприсоединения по Штаудингеру был разработан ряд методов синтеза бис-арил спиро[азетидин-2,3'-индолин]-2',4-диононов, потенциальных противоопухолевых препаратов [2].

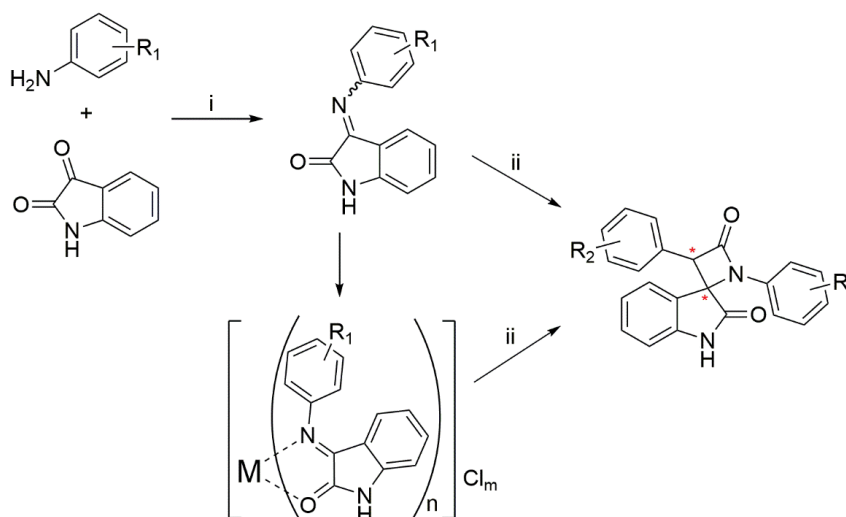


Схема 1. Синтез бис-арил спиро[азетидин-2,3'-индолин]-2',4-диононов: (i) AcOH, MeOH, MW; (ii) ArCH₂COOH, TsCl, DIPEA, ксилол-о.

Известно, что основания Шиффа, полученные из изатина и анилина, способны вступать в реакции комплексообразования с переходными металлами и лантаноидами, при этом только E-изомер основания Шиффа способен входить в координационную сферу металла. В рамках данной работы было показано, что введение комплексных соединений 3-(арилимино)индолин-2-ононов в качестве иминовой компоненты в реакцию Штаудингера с производными фенилуксусных кислот также позволяет получать бис-арил спиро[азетидин-2,3'-индолин]-2',4-диононы, при этом диастереоселективность реакции зависит не только от температурного режима и выбора растворителя, но и от соотношения комплексного соединения, Z- и E-форм основания Шиффа.

Литература

- G.S. Singh, M. D'hooghe, and N. De Kimpe, Synthesis and reactivity of spiro-fused β -lactams // *Tetrahedron*, 2011, 67(11), 1989–2012.
- Filatov V. et al. Synthesis of 1,3-diaryl-spiro[azetidine-2,3'-indoline]-2',4-diones via the Staudinger reaction: cis- or trans-diastereoselectivity with different addition modes // *RSC Adv.*, 2020, 10, 14122-14133.



Синтез ацетиленовых гидроксикетонов пропаргильного типа и их превращения в суперкислоте CF₃SO₃H

Кузьмин А.А.

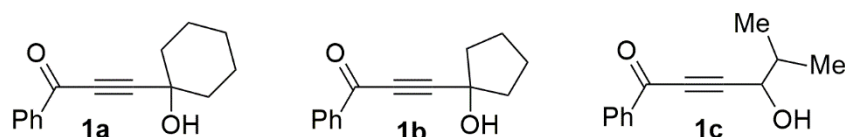
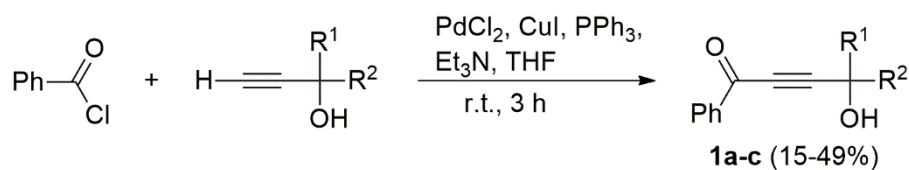
Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

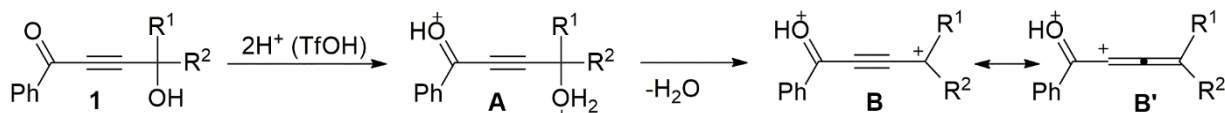
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shadow.techiner@yandex.ru

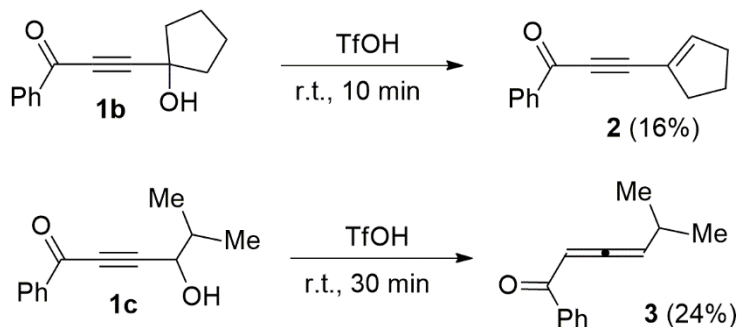
Разнообразные ацетиленовые производные активно используются в органическом синтезе для получения новых веществ и материалов с ценными практическими свойствами. В данной работе синтезированы ацетиленовые гидроксикетоны пропаргильного типа **1a-c** по реакции Соногаширы между терминальными ацетиленовыми пропаргильными спиртами и бензоилхлоридом.



Полученные гидроксикетоны **1** могут служить источниками различных промежуточных катионных частиц в электрофильных превращения. Так, протонирование веществ **1** в суперкислотах Бренстеда, например, в трифтометансульфоновой кислоте CF₃SO₃H (TfOH), может привести к генерированию катионов **A** и **B↔B'**, которые будут претерпевать дальнейшие превращения.



Найдено, что ацетиленовый гидроксикетон **1b** в TfOH при комнатной температуре за 10 мин. переходит в продукт дегидратации – енинон **2**. А соединение **1c** в TfOH при комнатной температуре за 10 мин. превращается аллен **3**. Данные реакции указывают на различные пути превращений промежуточных катионов генерируемых из веществ **1b,c**.



**Синтез и биологическая активность сложных эфиров глицидилдиэтаноламина****Кузьмина Ю.Е., Себякин Ю.Л.**

Студент, 4 курс бакалавриата.

МИРЭА – Российский технологический университет,
институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, РоссияE-mail: dance-lider@mail.ru;

На данный момент синтезировано множество противомикробных препаратов, но с течением времени, ко многим из них была выработана резистентность. Устойчивость патогенов к противомикробным препаратам вызывает тревогу во всем мире[1]. Другой актуальной проблемой в области медицины является поиск способов доставки лекарственных средств в организм. В связи с этим одним из перспективных и стремительно развивающихся направлений современной фармакологии является адресная (или таргетная) доставка лекарственных препаратов с использованием липосомных систем[2]. Они нетоксичны, биodeградируемы, при определенных условиях могут поглощаться клетками, их мембрана может сливаться с клеточной мембраной, что приводит к внутриклеточной доставке их содержимого[3].

Целью данной научно-исследовательской работы является синтез новой серии соединений на основе сложных эфиров диэтаноламина, а также изучение влияния длины углеводородной цепи гидрофобного блока на антибактериальные свойства (Рис.1).

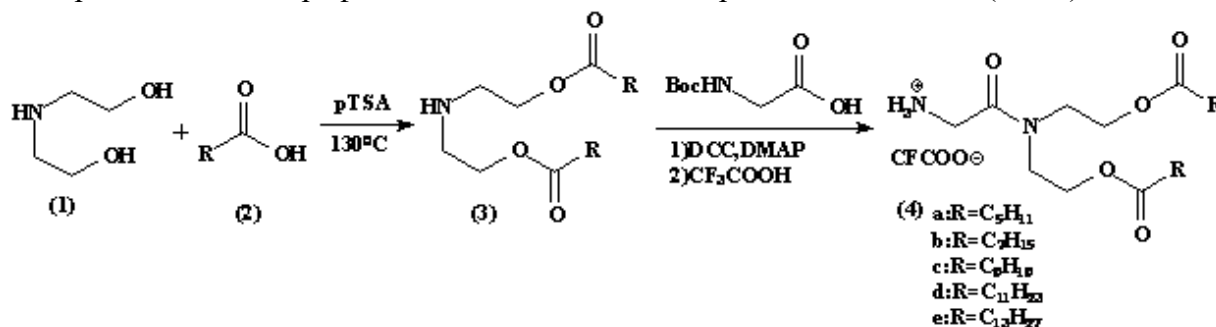


Рис. 1- Схема синтеза целевых соединений

Результаты микробиологических исследований в отношении грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* продемонстрировали практически параболический характер графика зависимости «структура-активность».

Образец 4a (C6) оказался не активен в отношении грамположительных бактерий. Образцы 4d,e (C12,C14) проявили активность со значениями МИК ≤ 100 мкг/мл. Наибольшую активность продемонстрировали 4b,c (C8, C10). Для этих катионных амфифилов зарегистрировано значение ≤ 1 мкг/мл.

МТТ-тест свидетельствует об избирательности действия синтезированных соединений (C8, C10) по отношению к прокариотическим клеткам.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ № 20-04-00672.

Литература

1. Tacconelli E., Carrara E., Savoldi A., Harbarth S., Mendelson M. Discovery, research, and development of new antibiotics: the WHO priority list of antibiotic-resistant bacteria and tuberculosis // *Lancet Infect Dis.* 2018, V. 18(3). P. 318-327.
2. Filatova S.M., Denieva Z.G., Budanova U.A., Sebyakin Yu.L.. Synthesis of Low-Molecular-Weight Antibacterial Peptide Mimetics Based on Dialkyl- and Diacylamines // *Moscow University Chemistry Bulletin.* 2020, V. 75. P. 320-327.
3. Колоскова О.О., Носова А.С., Илюхина А.А., Шиловский И.П., Себякин Ю.Л., Хаитов М.Р. Липосомальные средства доставки миРНК// *Биофармацевтический журнал.* 2017. Т. 9. № 5. С. 3-10.



**Синтез и свойства 1-фенил-4-[(3-арилаллилиден)амино]тиогликольбурилов****Купцова А.О.^{1,2}**

Сотрудник, инженер-исследователь

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

Студентка, 1 курс магистратуры

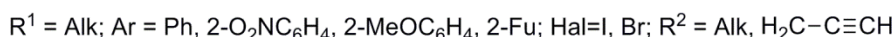
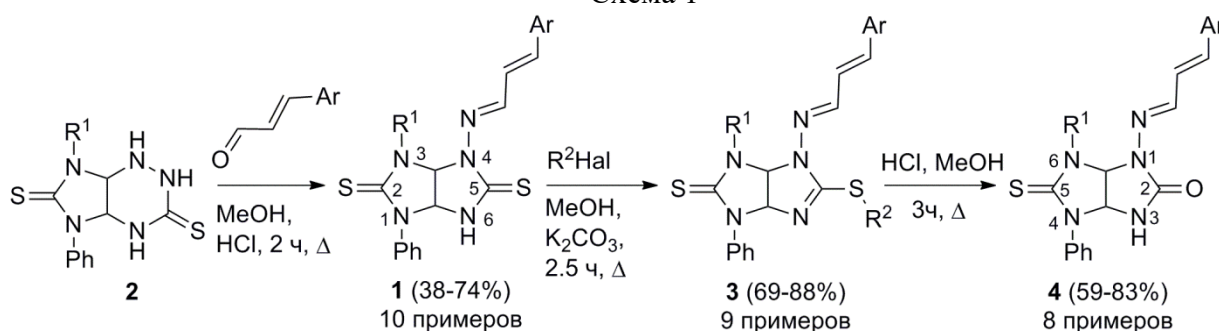
²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, РоссияE-mail: ankupzova@rambler.ru

Поиск новых классов биологически активных азотсодержащих гетероциклических соединений и эффективных методов их синтеза является приоритетной задачей органической и медицинской химии.

Ранее в лаборатории азотсодержащих соединений № 19 ИОХ РАН был разработан метод синтеза семиотиогликольбурилов на основе тандемной реакции образования гидразона и сужения триазинового цикла 3-тиоксопергидроимидазо[4,5-*e*]-1,2,4-триазин-6-онов с производными (*E*)-3-фенил- и (*E*)-3-фурилакroleина. Синтезированные соединения проявили высокую антипролиферативную активность в отношении ряда линий опухолевых клеток, а их *S*-алкилпроизводные – фунгицидную активность в отношении фитопатогенов [1].

В настоящей работе предложен метод синтеза 1-фенил-4-[(3-арилаллилиден)амино]тиогликольбурилов **1** аналогичной реакцией сужения триазинового цикла пергидроимидазо[4,5-*e*]-1,2,4-триазин-3,6-дитионов **2** под действием производных (*E*)-3-фенил- и (*E*)-3-фурилакroleина (Схема 1).

Схема 1



Алкилированием полученных тиогликольбурилов метил-, этилиодидами и пропаргилбромидом получены алкилсульфанилпроизводные **3**, которые при кислотном гидролизе дают семиотиогликольбурилы **4**.

Таким образом, синтезирован ряд 1-фенил-4-[(3-арилаллилиден)амино]тиогликольбурилов и их производных, которые отправлены на изучение антипролиферативной и фунгицидной активности.

Литература

1. Gazieva, G.A.; Anikina, L.V.; Nechaeva, T.V.; Pukhov, S.A.; Karpova, T.B.; Popkov, S.V.; Nelyubina, Yu.V.; Kolotyrykina, N.G.; Kravchenko, A.N. // *Eur. J. Med. Chem.* 2017, 140, p. 141.



Способы получения 2-амино-4-(дицианометил)-3-азаспиро[5.5]ундек-2-ен-1,5-дигарбонитрила и его аминотетилирование

Курскова А.О.^{1*}, Фролов К.А.^{1,2}, Доценко В.В.^{3,4}, Кривоколыско С.Г.^{1,2}, Аксенов Н.А.⁴

Аспирант, 3 курс

¹Лаборатория «ХимЭкс», Луганский государственный университет имени В. Даля, 91034 Луганск

²Луганский государственный медицинский университет имени Святителя Луки, 91045 Луганск

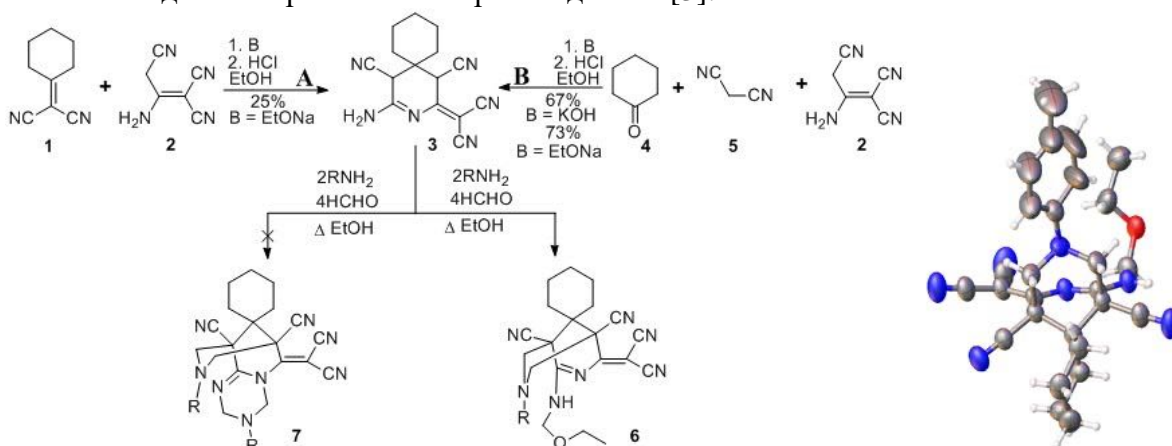
³Кубанский государственный университет, 350040 Краснодар, Россия

⁴Северо-Кавказский федеральный университет, 355009 Ставрополь, Россия

E-mail: kursanna120293@gmail.com

Продолжая исследования в области химии димера малонитрила [1], было изучено взаимодействие циклогексилиденмалонитрила **1** с димером малонитрила **2** в присутствии этилата натрия в этаноле. Показано, что в этих условиях образуется 2-амино-4-(дицианометил)-3-азаспиро[5.5]ундек-2-ен-1,5-дигарбонитрила **3** с выходом 25% (метод А), при многокомпонентном взаимодействии циклогексанона **4**, малонитрила **5** и димера малонитрила **2** продукт **3** получен с выходами 66% (KOH) и 74% (EtONa) соответственно (метод Б). Ранее соединение **3** было получено путем взаимодействия димера малонитрила с циклогексилиденмалонитрилом или циклогексилидентииоамидом в присутствии избытка *N*-метилморфолина в EtOH [2].

Дальнейшее взаимодействие соединения **3** в условиях реакции Манниха - с избытком формальдегида и 2-кратным избытком различных первичных аминов при непродолжительном кипячении (2-3 мин.) в EtOH, приводит к образованию продуктов **6**, вместо ожидаемых триазиновых производных **7** [3].



a R = *i*-Bu; b R = *Pr*; c R = 4-MeC₆H₄; d R = *Ph*

Строение соединений **3** и **6** подтверждено данными ЯМР ¹H и ¹³C, ИК спектроскопии, ИК-спектрофотометрии, а также элементного анализа.

Литература

1. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Semenova A.M. Heterocyclization reactions using malononitrile dimer (2-aminopropene-1,1,3-tricarbonitrile) // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2018, №54(11), p. 989–1019.
2. Дяченко В.Д., Литвинов В.П. Синтез и реакции 6-амино-1,4-дигидро-3,5-дициано-4-циклогексанспиропиридин-2-селенола // Доклады Академии Наук. 1997, Т 355, №1, с. 62–65.
3. Доценко В.В., Фролов К.А., Чигорина Е.А., Хрусталева А.Н., Бибики Е.Ю., Кривоколыско С.Г. Новые возможности реакции Манниха в синтезе *N*-, *S,N*- и *Se,N*-гетероциклов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019, № 4, с. 691–707.

Использование диареназацена и его аналогов в синтезе циклов средних размеров

Лавит К.С.

Студент, 1 курс магистратура

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kslavi1504@gmail.com

Одним из актуальных направлений развития медицинской химии в последние годы являются исследования в области методов получения циклов средних размеров (ЦСР) и изучения их свойств. Повышенный интерес вызван тем, что соединения, содержащие 8-12 членные циклы, обладают такими важными свойствами, как повышенная биодоступность, клеточная проницаемость и метаболическая стабильность (в сравнении с их линейными аналогами и циклами меньшего размера).

Однако, в современных скрининговых библиотеках ЦСР практически не представлены, что связано с их синтетической труднодоступностью из-за наличия трансаннулярного напряжения. Таким образом, поиск новых методов синтеза ЦСР, где в качестве прекурсоров выступают доступные соединения, остается актуальной задачей.

Ранее в нашей научной группе был разработан подход к получению 10-членных лактамов, в основе которого лежала реакция раскрытия гидратированного имидазолинового фрагмента (HIRE – Hydrated Imidazoline Ring Expansion) в конденсированных системах [1].

В данной работе был предложен альтернативный подход к формированию ЦСР, заключающийся во введении *N*-замещённых аминоэтанолов в реакцию с хлорпроизводными диареназацена и его аналогов (рис.1).

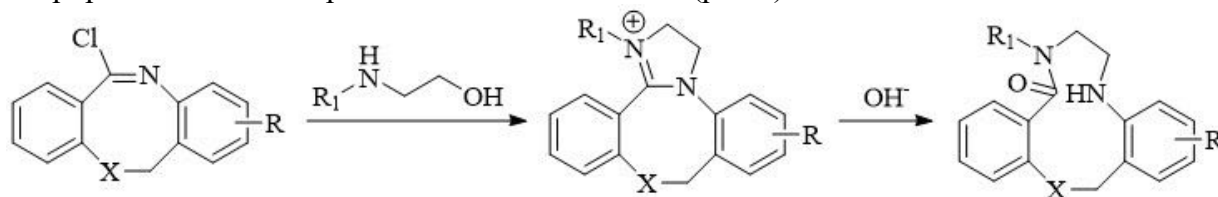


Рисунок 1

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-03-01081).

Литература

1. Reutskaya, E., Osipyan, A., Sapegin, A., Novikov, A., Krasavin, M., Rethinking Hydrolytic Imidazoline Ring Expansion: A Common Approach to the Preparation of Medium-Sized Rings via Side-Chain Insertion into [1.4]Oxa- and [1.4]Thiazepinone Scaffolds // J. Org. Chem. 2019, №84, p. 1693–1705

Комплексы кальция и иттербия(II) с гемилабильным пинцерным ННС-лигандом**Лапшин И.В.,¹ Трифонов А.А.^{1,2}**

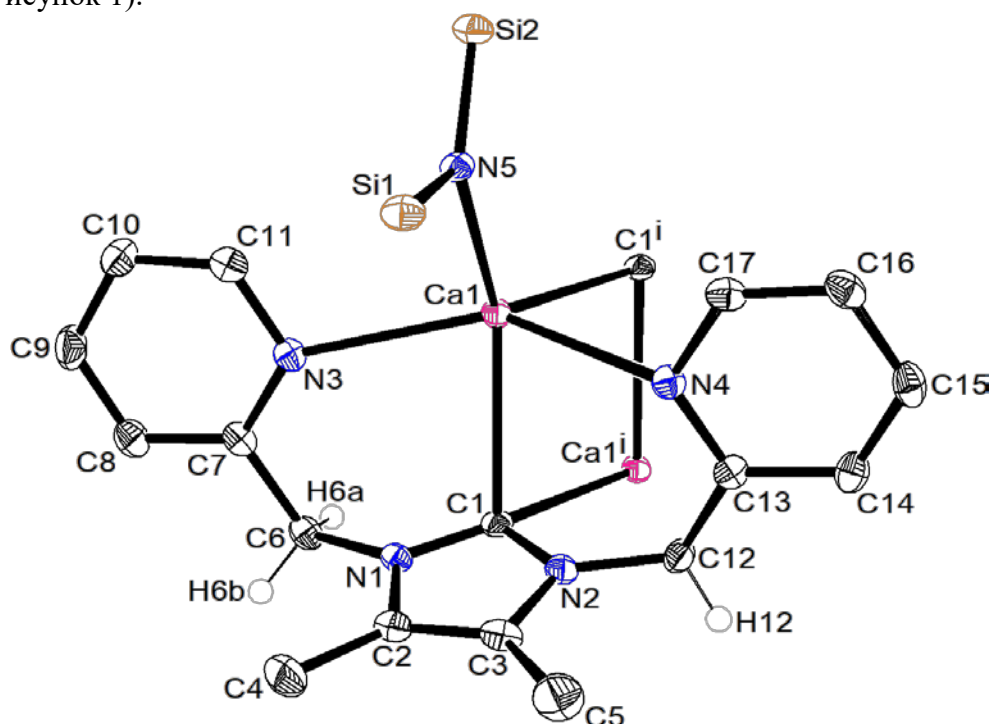
Аспирант, 4 год обучения

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РоссияE-mail: student.unn@gmail.com

Молекулярный дизайн N-гетероциклических карбеновых лигандов с новыми свойствами представляет важную задачу в химии координационных соединений. По этой причине одним из актуальных направлений исследований является структурная модификация ННС, направленная на введение дополнительных донорных групп и создание гемилабильных лигандов. Высокая σ -донорность ННС-лигандов и простота модификации их электронных и стерических свойств позволяет использовать их для создания и стабилизации комплексов редко- и щелочноземельных металлов.

В ходе исследования был синтезирован новый пинцерный карбеновый лиганд на основе 1,3-бис(2-пиколил)-4,5-диметилимидазола (**1**). Разработан новый метод одностадийного синтеза комплексов кальция и двухвалентного иттербия с пинцерными моноанионными ННС-лигандами. В результате реакции 2-х эквивалентов бисамидов $(\text{THF})_2\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Yb}$) с соединением **1** происходит депротонирование соли имидазолия и деароматизация пиридина с образованием гетеролептических пинцерных амидных комплексов **2** (Ca) и **3** (Yb) и выделением $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Методами ЯМР и РСА было установлено наличие дигидропиридинового фрагмента, ковалентно связанного с атомом металла, в составе лиганда, а также метиновой группы, образовавшейся за счёт C-H активации α -пиколильного фрагмента лиганда (Рисунок 1).

**Рисунок 1.** Молекулярное строение симметричного фрагмента комплекса **2** (Ca).

Комплексы **2** и **3** являются биядерными, при этом в качестве мостиковых групп выступают атомы углерода карбеновых фрагментов лиганда **1**. Амидные группы $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ располагаются в строго противоположных направлениях относительно центра симметрии комплекса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №19-33-90273)

**Синтез фторированных дипиррометанов и BODIPY****Ларкович Р.В., Шамбалова В.Э., Алдошин А.С., Ненайденко В.Г.**

Студент, 5 курс специалитета

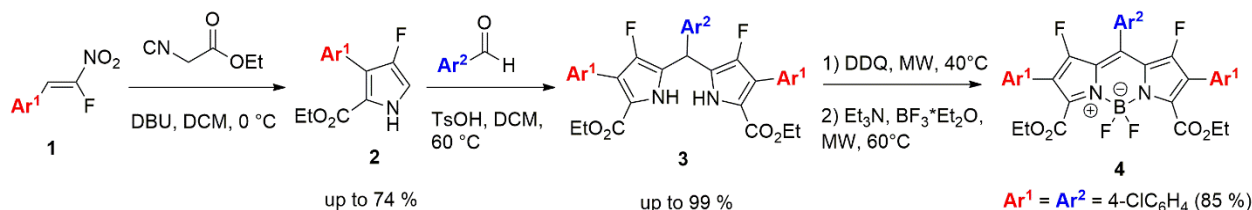
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: roma_virtual@mail.ru

Фторорганические соединения играют ключевую роль в разработке новых лекарств и материалов. Введение фтора в целевую молекулу может положительно влиять на ее фармакокинетические и физико-химические свойства, такие как липофильность, растворимость, связывание с рецептором, метаболизм, химическую стабильность, проницаемость мембран, кислотно-основные характеристики, конформационные свойства. [1] Около четверти всех агрохимикатов и фармацевтических препаратов содержат, по крайней мере, один атом фтора. Люминесцентные соединения нашли широкое применение в различных областях химии, биомедицины, биологии и материаловедения. Важнейшей областью применения люминесцентных соединений и красителей является биомедицина. [2] На использовании веществ, способных специфически окрашивать разные структуры тканей и клеток, основан метод флуоресцентной микроскопии. [3] Другой областью применения таких веществ является фотодинамическая терапия (ФДТ) рака. [4]

Данная работа посвящена разработке синтеза новых фторированных дипиррометанов **3** и люминесцентных красителей BODIPYs **4** на их основе.

**Схема 1.** Получение новых фторированных пиррольных производных

Показано, что пирролы **2** могут быть эффективно превращены в дипиррометаны **3** при взаимодействии с альдегидами в присутствии каталитических количеств п-толуолсульфоновой кислоты с выходами до количественных (Схема 1). Последующие стадии окисления и образования борного комплекса проводили под действием микроволнового облучения. BODIPY **4** получен с высоким выходом, его структура подтверждена данными ЯМР-спектроскопии, масс-спектроскопии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Ожидается, что присутствие фтора в ядре пиррола окажет глубокое влияние на длины волн поглощения и испускания и на окислительно-восстановительные потенциалы основного и возбужденного состояний. Влияние фтора в β -положении может быть решающим для модуляции оптических свойств и должно также обеспечить более высокую стабильность этих фторированных красителей и фотокатализаторов к окислению.

Литература

1. a) B.C. Wang, L.J. Wang, B. Jiang, S.Y. Wang, N. Wu, X.Q. Li, D.Y. Shi, *Mini Rev. Med. Chem.* **2017**, *17*, 683-692; b) E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315-8359.
2. S. Cetindere. *Am J Biomed Sci & Res.* **2020**, *7*(2)
3. M. Hassan, B.A. Klaunberg. *Comp Med.* **2004**, *54*, 635-44
4. a) A.B. Ormond, H.S. Freeman. *Materials* **2013**, *6*, 817-840; b) A. Kamkaew, S.H. Lim, H.B. Lee, L.V. Kiew, L.Y. Chung, K. Burgess. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 77-88; c) P. F.C. Menezes, C. Bernal, H. Imasato, V.S. Bagnato, J.R. Perussi. *Laser Physics*, **2007**, *17*, 468-471]



Требования к оформлению тезисов, поданных на секцию «Химия»**Лебедев М.А.**

Студент, 1 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: mishael1993@ya.ru

Проблема инфекционных заболеваний остается приоритетной во многих областях медицины. Существование трудноизлечимых бактериальных инфекций значительно снижает уровень жизни населения. Ежегодно возрастающая резистентность патогенных микроорганизмов к действию антибиотиков обуславливает необходимость исследований в направлении развития альтернативных терапевтических стратегий, не вызывающих адаптации патогенов и обеспечивающих требуемую бактерицидность. Однако, необходимо учитывать тот факт, что создание фотосенсибилизаторов для фотоинактивации патогенов имеет определенные сложности, обусловленные нерешенными вопросами селективности связывания фотосенсибилизатора с тем или иным биосубстратом. Повысить селективность связывания порфириновых фотосенсибилизаторов можно за счет введения аминокислотных остатков и периферийных заместителей, обеспечивающих гидрофобно/гидрофильный характер. Получить такие порфирины можно исходя из галогензамещённых порфиринов с помощью металл-катализируемого аминирования аминокислотами, а также из аминопорфиринов с использованием бромзамещённых кислот. Для этого в работе проводится нитрование и восстановление тетрафенилпорфирина. При нитровании тетрафенилпорфирина концентрированной азотной кислотой в хлороформе, варьируя условия были получены как моно-нитро, так и ди-нитрофенилпорфирины (схема 1)

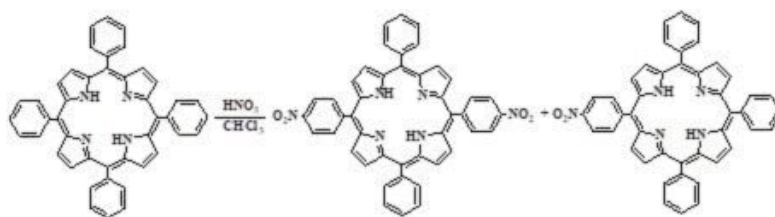


Схема 1

Полученные нитрофенилпорфирины были восстановлены до аминопроизводных (II) (схема 2).

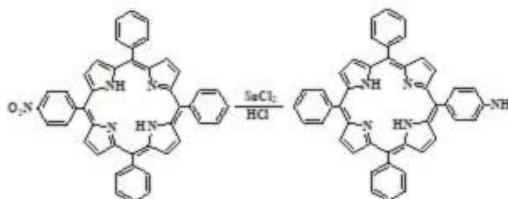


Схема 2.

В докладе представлены методики синтеза, очистки, и результаты подтверждающих синтезированные структуры. Полученные соединения в дальнейшем будут использованы для синтеза порфиринов, содержащих аминокислотные остатки, которые будут получены ацилированием аминопорфиринов Вос-защищенными аминокислотами с последующим «снятием» Вос-защиты.

Автор выражает признательность научным руководителям к.х.н. Киселеву А.Н. и д.х.н. Сырбу С.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№21-73-20140)



α -Диазо- β -кетонитрилы в диастереоселективном синтезе β -лактамов посредством термической перегруппировки Вольфа

Левашова Е.Ю.,¹ Бакулина О.Ю.¹

Студент, 1 курс магистратуры

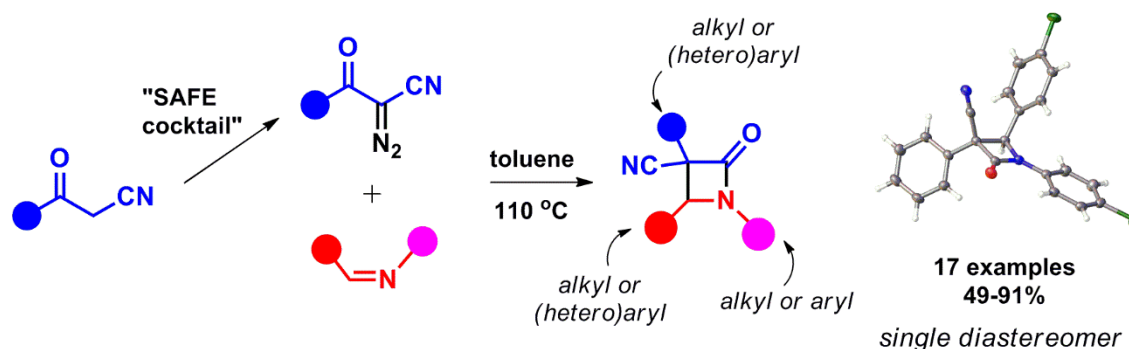
¹Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st055679@student.spbu.ru

β -Лактамы являются привилегированными скаффолдами в медицинской химии, нашедшими широкое применение в создании антибактериальных лекарственных препаратов. Благодаря широкому спектру биологической активности данных N-гетероциклов, особенно актуальной является разработка удобных и стереоселективных методов получения соединений на их основе [1]. Наиболее часто используемый метод синтеза β -лактамов – циклизация Штаудингера иминов с кетенами, генерируемыми *in situ* в результате Rh(II)-катализируемой перегруппировки Вольфа α -дiazокарбонильных соединений, имеет ключевой недостаток – использование дорогостоящих Rh(II)-катализаторов. Кроме того, также не до конца решенной остается проблема разнообразия функциональных групп, которые можно ввести в β -лактамный цикл.

В рамках настоящей работы нами впервые предложен новый диастереоселективный метод получения редких цианозамещенных β -лактамов из иминов и на удивление малоизученных α -диазо- β -кетонитрилов (Рис. 1). Данный подход, основанный на тандеме двух процессов: термической перегруппировки Вольфа diaзокетонитрилов, протекающей в кипящем толуоле, и последующей циклизации Штаудингера, имеет ряд ключевых преимуществ, таких как отсутствие металлокатализа, простота исполнения и высокая стереоселективность. После подбора условий синтеза с хорошими и отличными выходами были получены 17 различных примеров полностью замещенных α -циано- β -лактамов, относительная конфигурация заместителей которых подтверждена с помощью РСА монокристаллов (Рис. 1). Также нами были исследованы ограничения данного подхода и возможные трансформации входящих в структуру β -лактамного цикла заместителей.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-03-00922) с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ.

Литература

1. Synofzik J., Bakulina O., Balabas O., Dar'in D., Krasavin M. Catalyst-Free Synthesis of Diastereomerically Pure 3-Sulfonyl-azetid-2-ones via Microwave-Assisted Tandem Wolff Rearrangement-Staudinger Cycloaddition // *Synthesis*. 2020, №52(20) p. 3029-3035.





Новые реакции в ряду 1,6-диамино-4-арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов

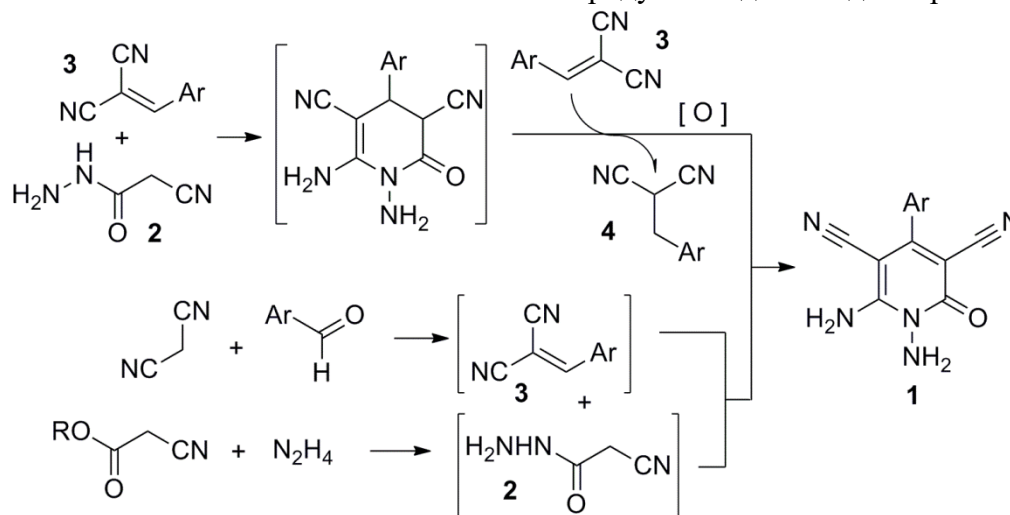
Левченко А.Г., Дахно П.Г., Гузь Д.Д., Хадиятова А.А., Корепанов Е.Е., Долганов А.А.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, 350040 Краснодар

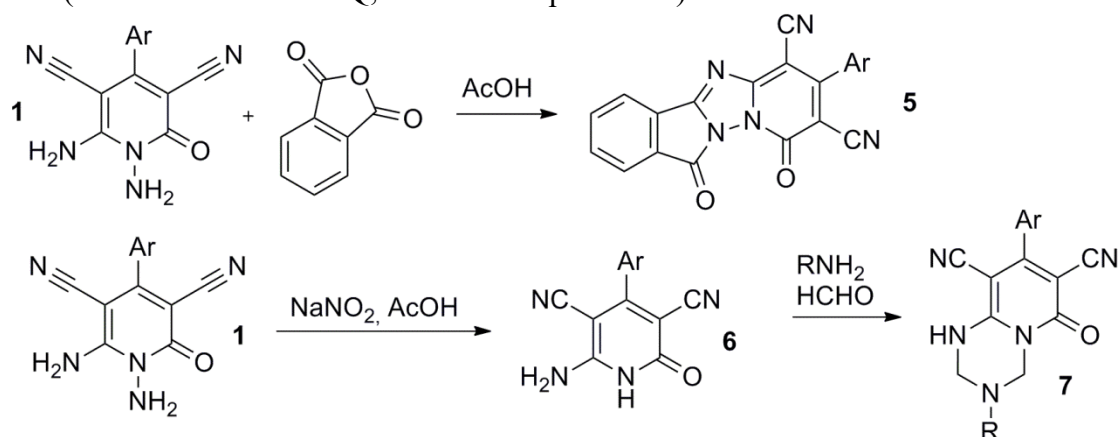
E-mail: levchenko.arin@yandex.ru

Химия полифункциональных гетероциклов – 1,6-диамино-4-(гет)арил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбонитрилов **1** – активно развивается в последнее десятилетие. Мы синтезировали несколько новых диаминопиридинов **1** и ввели их в реакции конденсации с рядом электрофильных агентов. Соединения **1** были получены по реакции цианоацетгидразида **2** с динитрилами **3** (либо альдегидами и малонитрилом) в присутствии основания. В качестве побочного продукта выделены динитрилы **4**.



Соединения **1** легко реагируют в кипящей АсОН с фталевым ангидридом с образованием полиазагетероциклов **5** (Схема 2). Обработка соединений **1** нитритом натрия в АсОН приводит к продуктам дезаминирования – пиридинам **6**. Последние легко вступают в реакцию Манниха под действием первичных аминов и избытка НСНО с образованием пиридо[1,2-а][1,3,5]триазинов **7**. Соединения **7** представляют интерес как агрохимикаты – антитоды гербицида 2,4-Д и регуляторы роста растений.

Строение полученных соединений подтверждается комплексом спектральных данных (ЯМР ^1H и ^{13}C DEPTQ, FT-IR спектроскопия).



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (научный проект № 20-43-235002 «р_Наставник_Краснодар»)



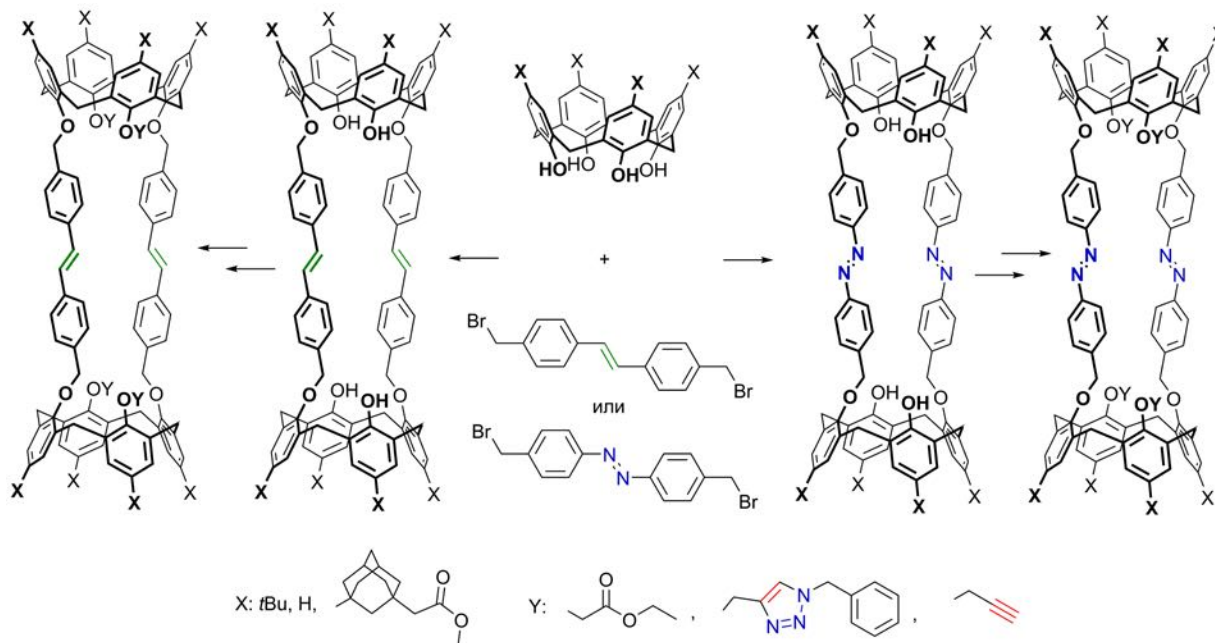
Бис(каликс[4]арены) со стильбеновыми и азобензольными линкерами**Лентин И.И.¹**

Студент, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: ivan.lentin@chemistry.msu.ru

Каликс[*n*]арены – универсальные полифенольные макроциклические платформы, химические свойства которых позволяют получать на их основе эффективные лиганды для металлокомплексного катализа, рецепторы для различных ионов и сложные супрамолекулярные структуры. В частности, при связывании нескольких молекул каликс[*n*]аренов через верхний или нижний обод могут быть получены молекулярные трубки, обладающие различными свойствами в зависимости от использованных «линкеров» и введённых групп.

В настоящей работе впервые получены олигомакроциклические каркасы нового типа, в которых два каликсареновых ядра связаны *транс*-стильбеновыми или азобензольными линкерами. Для получения новых структур опробованы различные подходы к введению линкеров: алкилирование каликс[4]аренов бромпроизводными в присутствии основания и гидроксипроизводными в условиях реакции Мицунобу, наиболее эффективным из которых оказалось одновременное алкилирование двух молекул каликс[4]аренов *транс*-4,4'-дибромметилстильбеном или -азобензолом с использованием K_2CO_3 в качестве основания. С использованием этого подхода получены бис(каликс[4]арены) с линкерами обоих типов на основе *n*-*трет*-бутил-каликс[4]арена, *n*-H-каликс[4]арена и *n*-(3-метоксикарбонилметил-1-адамантил)каликс[4]арена.



С целью дальнейшей функционализации полученных соединений осуществлен синтез стильбен- и азобензолсодержащих бис(каликсаренов) с четырьмя дополнительными сложноэфирными, пропаргильными и триазольными заместителями при фенольных атомах кислорода. Как ожидается, полученные бис(каликсарены) с светочувствительными стильбеновыми и азобензольными фрагментами, и рецепторными сложноэфирными или триазольными группами, могут быть использованы при создании переключаемых супрамолекулярных систем, включающих катионы щелочных и переходных металлов и/или нейтральные молекулы-«гости».

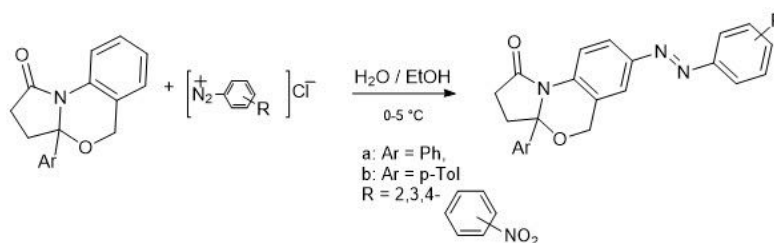
**Синтез производных бензопирролооксазинов****Лобанкова А.А., Линькова Е.И.**

студент, 2 курс

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии Саратов, РоссияE-mail: alenaji2006@mail.ru

Диазосоединения играют большую роль в производстве азокрасителей, в области получения субстанций для лекарственных препаратов, в гистохимии. Использование солей диазония в гистохимии открыло принципиально новый путь определения целого ряда ферментов, основанный на использовании реакции азосочетания. Данная реакция с использованием карбоциклических ароматических соединений в качестве азокомпонент подробно изучена. Применение в этой реакции гетероциклических соединений в качестве азокомпоненты является актуальным и представляет большой интерес [1,2].

Нами исследованы реакции азосочетания в ряду бензопирролооксазинов с солями диазония на основе *o*-,*n*-,*m*-, нитроанилинов в качестве диазокомпонент. Реакции проводили в классических условиях.

**1 a, b****2a-c, 3a-c**

Установлено, что реакция протекает региоселективно. Предложены вероятная схема реакции азосочетания, протекающая как электрофильное замещение в положение С-7 бензооксазинонового кольца **1a,b**. Продуктами являются (Е)-7-((4-нитрофенил)дiazенил)-3a-фенил-3,3a-дигидро-5H-бензо[d]пирроло[2,1-b][1,3]оксази-1(2H)-оны **2a-c, 3a-c**, ярко-окрашенные соединения. Структура доказана с применением совокупности данных физико-химических методов исследования (ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , в том числе и двухмерных HSQC и гомоядерной корреляции ^1H - ^1H TOCSY).

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-33-90157.

Литература

1. Гринёв В.С., Линькова Е.И., Васильченко Д.С., Егорова А.Ю. Кристаллическая структура, особенности упаковки и анализ поверхностей Хиршфельда 3a-(*n*-толил)-3,3a-дигидробензо[d]пирроло[2,1-b]тиазол-1(2H)-она 2019. // Журнала структурной химии. – 2019. – Т. 60. - №. 10. – С. 1753
2. Линькова Е.И., Гринёв В.С., Егорова А.Ю. Синтез производных пирроло[2,1-b]оксазола (микрообзор) // Химия гетероциклических соединений 2018, 54(11), 1023–1025.

© Лобанкова А.А., Линькова Е.И., 2021





Применение микроволнового излучения для синтеза N-(2-аминоэтил)-N'-(арил)мочевин

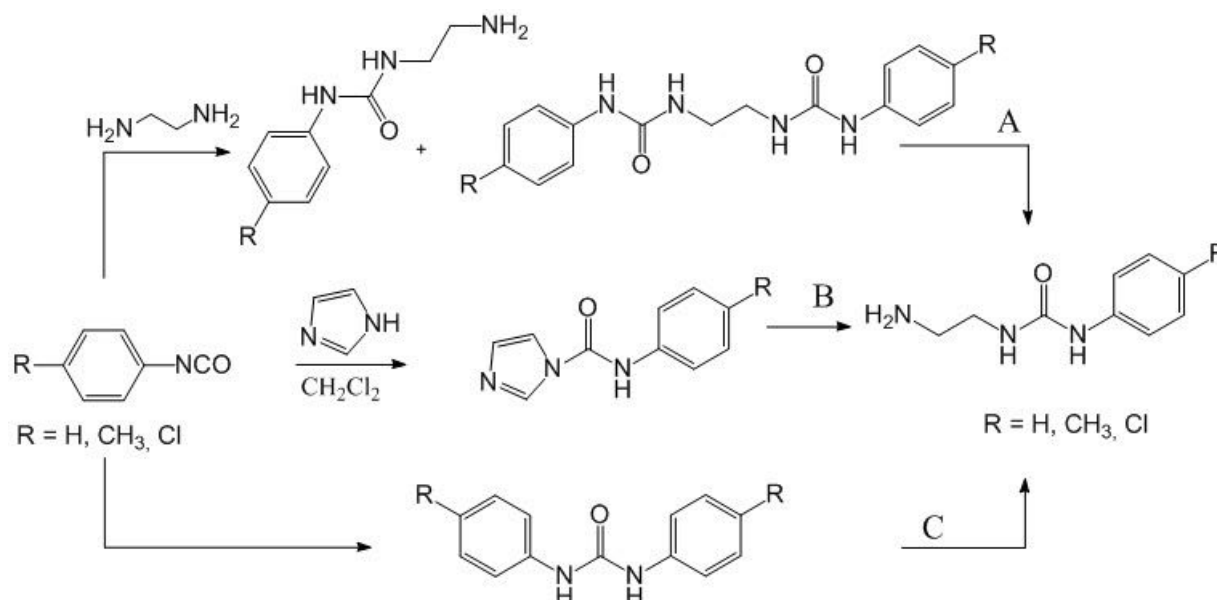
Лифинцева А.А., Ощепков М.С., Иванова М.С.

Студент, 2 курс бакалавриата

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

E-mail: nlifintseva1406@gmail.com

Арилзамещенные мочевины – большой класс соединений, проявляющих биологическую активность. Мочевинные функциональные группы входят в состав гербицидов и регуляторов роста растений. В данной работе рассмотрены способы получения N-арил-N'-аминоэтилмочевин, которые могут быть использованы в качестве исходных продуктов для синтеза соединений с оксаматными и оксамидными функциональными группами с потенциальной цитокининовой активностью.



Синтез по методу А осуществляли при микроволновом облучении мощностью 150 Вт и нагреве до 70-80 °С, выход составил от 24-52%. Без использования СВЧ представленные превращения протекают с выходами менее 5%. Другими исходными субстратами могут выступать N1-[(арил)карбамоил]имидазолы. Полученные ранее соединения подвергли взаимодействию с этилендиамином без растворителя в микроволновом реакторе при различных условиях. Выход составил 33-64%. В аналогичных условиях проведено переамидирование симметричных N,N'-диарилмочевин. Эти соединения являются побочными продуктами при хранении и работе с арилизотиоцианатами, поэтому использование их в качестве исходных реагентов является перспективным. Применение микроволнового излучения позволило получить соединения с выходом 20-41%.

Таким образом, проведено сравнение аминолиза этилендиамином N,N'-бис(арилкарбамоил)этилендиамина, N-арилкарбамоилимидазолов и диарилмочевин в условиях микроволнового излучения, без использования последнего реакции протекают с образованием следовых количеств целевых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-03-00492.



Синтез новых комплексов Pt(II) с потенциальной противоопухолевой активностью на основе N-алкилпиразолов

Логвинов А.А.

Студент, 6-ой курс специалитета

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

E-mail: xlogvinov@gmail.com

В настоящее время поиску новых противоопухолевых препаратов уделяется особое внимание [1]. Одними из наиболее успешных агентов являются препараты на основе Pt(II), однако большинство из них высокотоксичны, а к некоторым опухолям имеют резистентность [2].

Использование гетероциклических лигандов снижает общую токсичность и позволяет преодолеть резистентность [3, 4].

В настоящей работе был осуществлён синтез новых комплексов Pt(II) на основе N-алкилпиразолов. В роли уходящих групп выступали хлорид- и иодид-ионы, а также производные 3-гидроксициклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (рисунок 1).

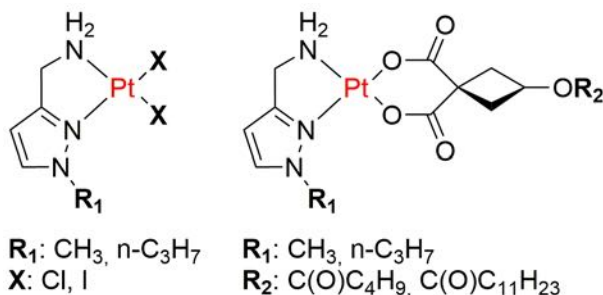


Рисунок 1. Структура полученных комплексов Pt(II).

Синтез осуществлён по стандартным методикам [5] и представлен на схеме 1.

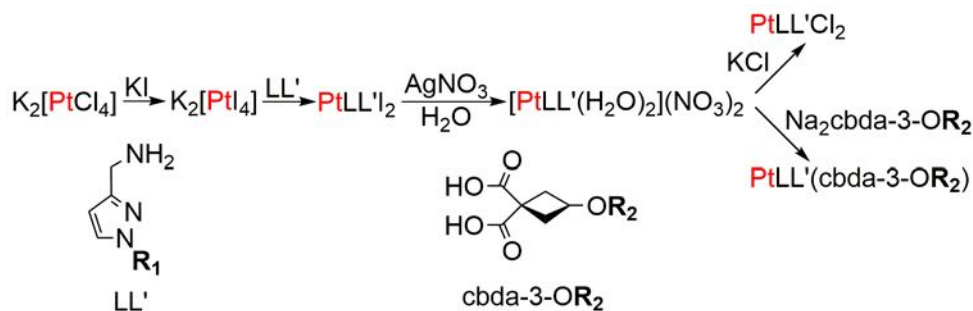


Схема 1.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-53-26002).

Литература

1. Johnstone, T.; Suntharalingam, K.; Lippard, S. Chem. Rev. 2016, №116(5). p. 3436–3486.
2. Galluzzi, L.; Senovilla, L.; Vitale, I.; Michels, J.; Martins, I.; Kepp, O.; Castedo, M.; Kroemer, G. Oncogene. 2012, №31. p. 1869–1883.
3. Park, G.; Wilson, J.; Song, Y.; Lippard, S. PNAS. 2012, №109(30). p. 11987-11992.
4. Zutphen, S.; Pantoja, E.; Soriano, R.; Soro, C.; Tooke, D.; Spek, A.; Dulk, H.; Brouwer, J.; Reedijk, J. Dalton Trans. 2006. p. 1020-1023.
5. Wilson, J.; Lippard, S. Chem. Rev. 2014, №114(8). p. 4470-4495.



Синтез 3-метокси-13 α -гидрокси-D-секо-эстра-1,3,5(10)-триен-14 β -пропан-4-арил-1,2,4-триазол-5-тионов.

Логузов С.Д.¹, Овчинникова Т.В.¹, Поваров А.А.^{1,2}

Аспирант, 2-го года

¹ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

E-mail: sergey.loguzov@yahoo.com

Секостероиды представляют значительный интерес из-за широкого спектра биологического действия [1]. D-секоэстроны обладают антипролиферативным эффектом против гормонозависимых форм рака, при этом у них отсутствует эстрогенный эффект [2]. Триазолы, получаемые из арилтиосемикарбазидов, способны нарушать структуру ДНК раковых клеток и ограничивают их рост и распространение [3]. Можно предположить, что введение в молекулу секостероида триазольных фрагментов позволит получать новые соединения с улучшенными биологическими свойствами.

Ранее [4] нами впервые были получены 3-метокси-13 α -гидрокси-D-секо-эстра-1,3,5(10)-триен-14 β -пропан-N-арилгидразинкарботиоамиды **1a-i**, которые являются удобными интермедиатами для введения гетероциклического фрагмента в молекулу секостероида. Нами разработан эффективный метод получения 13 α -D-секоэстронов содержащих 14 β -пропан-4-арил-1,2,4-триазол-5-тионовый фрагмент (схема 1)

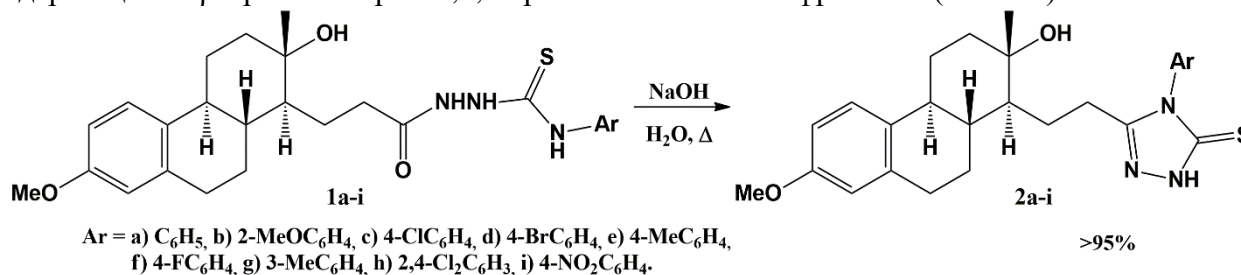


Схема 1.

При кипячении **1a-i** в 2N NaOH в течение 4 часов происходит гетероциклизация тиосемикарбазидного фрагмента с образованием 3-метокси-13 α -гидрокси-D-секо-эстра-1,3,5(10)-триен-14 β -пропан-4-арил-1,2,4-триазол-5-тионов **2a-i** с выходом 95-98%.

Литература

1. Bekić, S, Identification of d-seco modified steroid derivatives with affinity for estrogen receptor α and β isoforms using a non-transcriptional fluorescent cell assay in yeast // *Steroids*, 2018, 130, 22-30.
2. Bózsity, N., Minorics, R., Szabó, J., Mernyák, E., Schneider, G., Wölfling, J. Zupkó, I. Mechanism of antiproliferative action of a new d-secoestrone-triazole derivative in cervical cancer cells and its effect on cancer cell motility // *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2017, 165, 247–257.
3. Boraei, A. T. A., Singh, P. K., Sechi, M., & Satta, S. Discovery of novel functionalized 1,2,4-triazoles as PARP-1 inhibitors in breast cancer: Design, synthesis and antitumor activity evaluation // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2019, 182, 111621.
4. Loguzov S.D., Chernoburova E.I., Merkulova V.M., Shchetinina M.A., Ilovaisky A.I., Zavarzin I.V., Terent'ev A.O. New derivatives of secosteroids. Synthesis of 3-methoxy-13-hydroxy-D-seco-estra-1,3,5(10)-triene-14 β -propane-N-arylhydrazinocarbothioamides // International conference «Actual problems of organic chemistry and biotechnology» (OrgChemBioTech2020), Екатеринбург, 18-21 ноября 2020.





Гетеро-/гомогенный фотокатализ для селективного окисления алкиларенов молекулярным кислородом под действием видимого света

Лопатьева Е.Р.,¹ Крылов И.Б.,² Терентьев А.О.²

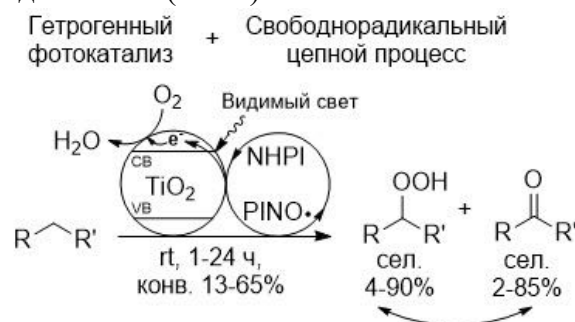
Студентка, 2 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, химико-фармацевтический факультет, Москва, Россия

²Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: elena.lopatyeva@gmail.com

Гетерогенный фотокатализ и гомогенный органокатализ зачастую рассматривают как две непересекающиеся области, или даже противопоставляют друг другу. Идеей настоящей работы стало объединение этих двух дисциплин, открывающее новые возможности для проведения селективного органического синтеза с использованием энергии света видимого диапазона (Рис.1).



Контроль селективности и энергоэффективность

Рисунок 1 Использование гетеро-/гомогенного фотокатализа для мягкого селективного окисления алкиларенов.

Использование энергии света вместо высоких температур и химических окислителей в реакциях окисления алкиаренов более безопасно и экономически выгодно. Однако для активации наиболее распространенных фотокатализаторов (например, TiO_2) требуется свет УФ-диапазона, в связи с чем в последнее время активно разрабатываются подходы, позволяющие использовать энергию света видимого диапазона [1]: добавление органических красителей [2,3], допирование ионами металлов или неметаллов [4]. В настоящей работе удалось достичь активности TiO_2 в видимом диапазоне, используя широко распространённый и коммерчески доступный реагент – N-гидроксифталимид. Эта система обладает рядом преимуществ по сравнению с классическими полупроводниковыми фотокатализаторами, т.к. помимо фотоинициации на поверхности катализатора, в объеме происходит образование фталимид-N-оксильных радикалов (PINO), запускающих цепной радикальный процесс. Другая важная черта предложенной каталитической системы – это возможность контроля селективности образования продуктов за счет изменения соотношения компонентов. Для работы системы не требуются большие загрузки катализатора и высокие мощности излучения. Также была показана возможность рециклизации системы без заметных потерь в ее эффективности.

Система TiO_2/NHPI открывает новую область смешанного гетеро-/гомогенного фотокатализа в видимой области. Объединение гетерогенного катализа с гомогенными радикальными цепными процессами может стать шагом на пути преодоления текущих ограничений селективности и масштабируемости синтезов на основе таких широко доступных полупроводниковых материалов, как TiO_2 .

Литература

1. S. G. Kumar, L. G. Devi, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13211–13241.
2. X. Lang, W. Ma, C. Chen, H. Ji, J. Zhao, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 355–363.
3. S. Li, Z.-J. Li, H. Yu, M. R. Sytu, Y. Wang, D. Beerli, W. Zheng, B. D. Sherman, C. G. Yoo, G. Leem, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 777–784.
4. S. Gunti, A. Kumar, M. K. Ram, *Int. Mater. Rev.* 2018, *63*, 257–282.

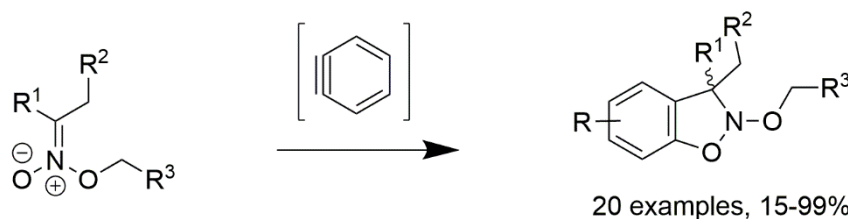


**Сочетание нитронатов с аринами как новый путь к синтезу N-О-гетероциклов**Лукоянов А.А.,^{1,2} Сухоруков А.Ю.^{1,3}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет естественных наук, 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9³Российский экономический университет им. Г.В. ПлехановаE-mail: al-al-lukoyanov@yandex.ru

Нитронаты используются как удобные промежуточные соединения в полном синтезе различных стереохимически сложных природных молекул. Являясь 1,3-диполями, нитронаты способны образовывать в реакциях с 1,2-диполярфилами (такими как алкены и алкины) пятичленные нитрозоацетали, успешно превращаемые в дальнейшем в биологически активные соединения [1]. В данной работе круг реакций нитронатов с 1,2-диполярфилами был расширен до процессов взаимодействия с *in situ* генерируемыми аринами.



В результате исследования были получены 20 новых соединений. Было показано, что в большинстве случаев реакция протекает стереоспецифично. Для ряда полученных продуктов были получены данные РСА, полностью подтверждающие предполагаемые структуры.

Литература

1. Gorbacheva, E. O., Tabolin, A. A., Novikov, R. A., Khomutova, Y. A., Nelyubina, Y. V., Tomilov, Y. V., & Ioffe, S. L. (2013). Six-Membered Cyclic Nitronates as 1,3-Dipoles in Formal [3 + 3]-Cycloaddition with Donor–Acceptor Cyclopropanes. Synthesis of New Type of Bicyclic Nitrosoacetals. *Organic Letters*, 15(2), 350–353.



Новые перспективные флуоресцентные хемосенсоры на основе цианозамещенных производных 2,2-бипиридина

Майоров Н.С., Иевлев М.Ю.

Студент, 1 курс магистратуры

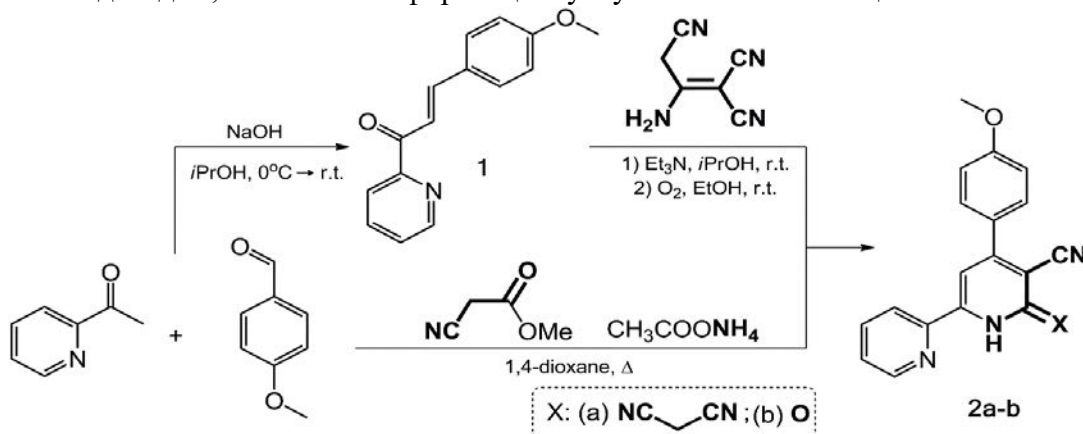
Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

e-mail: mayorov.n.s@gmail.com

В современном мире вопросам экологии уделяется все больше внимания, в связи с этим поиск новых эффективных методов контроля загрязнения окружающей среды становится весьма актуальной задачей. В частности, особо значимыми являются новые методы синтеза хемосенсорных соединений – веществ, способных давать специфичный хромо- или флуорогенный отклик на присутствие определенных молекул или ионов.

Перспективными объектами для исследования хемосенсорных свойств являются 2,2-бипиридин и его производные, благодаря особенностям своего строения и хелатирующей способности. Внедрение дополнительных функциональных групп позволяет направленно варьировать физико-химические и спектральные свойства веществ. Например, известно, что введение цианогруппы в полисопряженную систему, содержащую пиридиновый цикл, позволяет значительно улучшить ее фотофизические свойства, что крайне важно для эффективных хемосенсорных систем [1].

Нами предложены методы получения новых цианосодержащих производных 2,2-бипиридина **2**, заключающиеся во взаимодействии азахалкона **1** с димером малонитрила и в многокомпонентной реакции между 2-ацетилпиридином, п-анисовым альдегидом, метиловым эфиром циануксусной кислоты и ацетатом аммония.



Полученные кристаллические соединения **2** окрашены, их растворы в системе ДМСО/вода (1:99) обладают флуоресценцией в желто-оранжевой (**2a**) и синей (**2b**) областях спектра с максимумами 580 нм и 438 нм. Проведенные исследования на восприимчивость данных веществ к присутствию в растворе ионов различных металлов выявили хемосенсорную активность производного **2a** по отношению к ионам Cu²⁺, выражающуюся в тушении фотолюминесценции. Производное **2b**, в свою очередь, продемонстрировало противоположный эффект повышения интенсивности флуоресценции в присутствии ионов Cd²⁺ и Zn²⁺. Таким образом, нами была установлена зависимость хемосенсорных свойств от функционального обрамления бипиридинового ядра, обуславливающая перспективы для проведения дальнейших исследований в этом направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-708.2021.1.3

Литература

1. Ershov O. V., Ievlev M. Yu., Belikov M. Yu., Fedoseev S. V. Synthesis and spectroscopic studies of 3-carbamoylisonicotinic acid derivatives // Tetrahedron Letters. 2018, 59(22). p. 2189-2192.

Этаноламид 4-оксо-5-метиленциклопент-2-ен-1-ил уксусной кислоты как биоизомер 15-дезоксидельта^{12,14}-простамина J₂

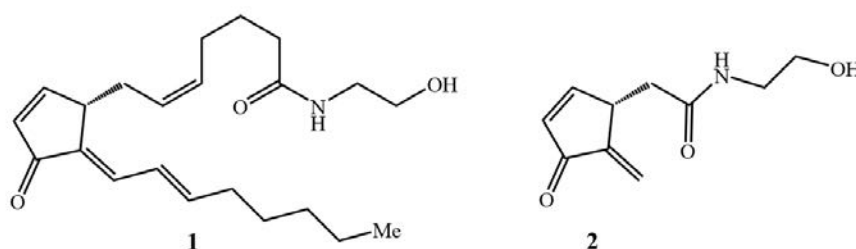
Макаев З.Р., Селезнева Н.К.

аспирант 2 года обучения

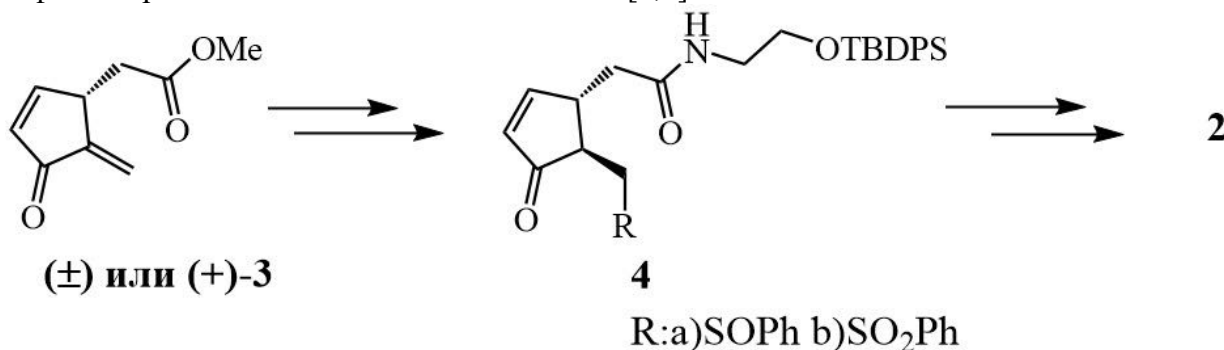
Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
лаборатория Синтеза низкомолекулярных биорегуляторов, Уфа, Россия

E-mail: makaev.zaynutdin@mail.ru

Биосинтез простаминов (PM) *in vivo* из этаноламидаарахидонової кислоты протекает по сходной с простагландинами циклооксигеназной схеме [1]. В ряду простаминов представляет интерес 15-дезоксидельта^{12,14}-PMJ₂**1**, который селективно индуцирует апоптоз раковых кератиноцитов и меланоцитов [2]. В целом, простамина**1** и аналоги имеют хорошие перспективы как потенциальные агенты в поиске лекарств для лечения рака кожи



В работе предлагается синтез биоизомерного**1** блока **2**, содержащего ответственные за биоактивность систему кросс-сопряженной диеновой системы в кольцевой части молекулы и C¹-этаноламидную функцию **1**. Синтез **2** будет выполнен в рацемическом и хиральных вариантах из ранее описанного блока **3** [3] через фенилсульфокси и сульфонила производные **4** а и б соответственно [4,5].



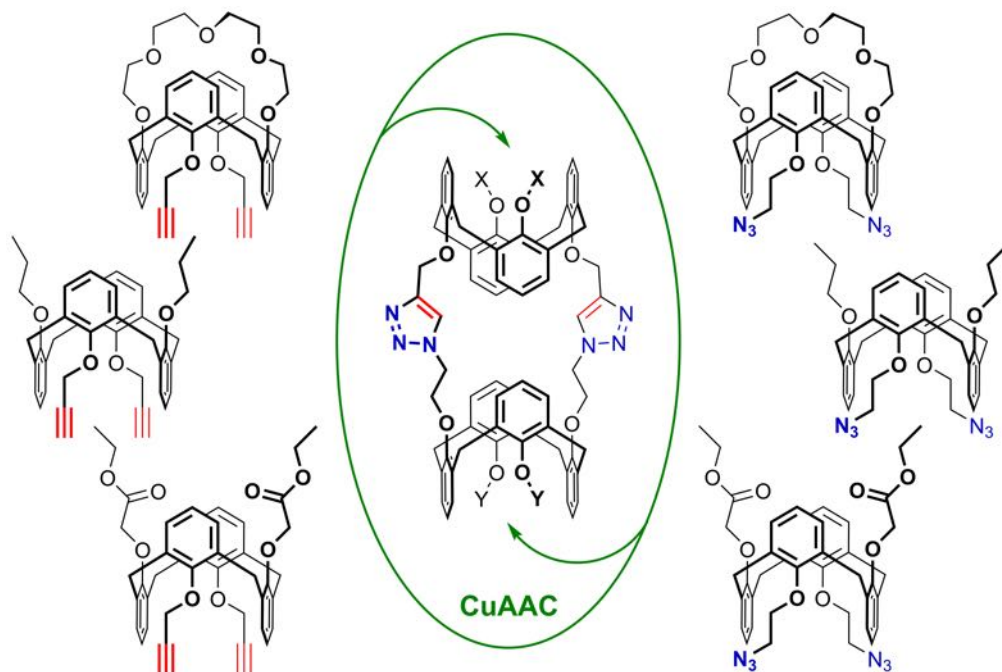
Литература

1. D.F.Woodward, J.W. Wang, N.J.Poloso, *Pharmacol Rev.* 2013; 65: 1135–1147.
2. D.A.Ladin, E. Soliman, R.Escobedo, T.L.Fitzgerald, L.V. Yang, C. Burns, R. Van Dross. *Mol Cancer Ther.* 2017; 16: 838–849.
3. A.M.Gimazetdinov, L.A.Khalifitdinova, M.S.Miftakhov, *Mendeleev Commun.*, 2013, 23, 321–322.
4. N.S.Vostrikov, Z.R. Makaev, V.V.Zagitov, F.A.Lakhvich, F.S.Pashkovsky, M.S. Miftakhov *RussChem Bull.* 2020; 69: 547–551.
5. N.S.Vostrikov, L.V.Spirikhin, A.N.Lobov, A.M.Gimazetdinov, Z.R.Zileeva, Y.V.Vakhitova, Z.R.Macaev, K.K.Pivnitsky and M.S.Miftakhov. *Mendeleev Commun.*, 2019, 29: 1–4.

Триазолсодержащие молекулярные трубки на основе каликс[4]аренов***Малахова М.А., Горбунов А.Н.****Студентка, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
mariia.malakhova@chemistry.msu.ru*

Молекулярные каликсареновые трубки – мультимacroциклические ансамбли двух и более каликсареновых макроциклов, связанных двумя и более функциональными линкерными фрагментами, образующими единый рецепторный сайт. Возможность управления доступом «гостя» (как правило – катион металла) в рецепторный сайт при варьировании размера каликсаренового макроцикла и его стереоизомерной формы позволяет получать сложные супрамолекулярные системы, реализующие, в частности, функции молекулярных переключателей.

В настоящей работе исследована возможность получения молекулярных каликсареновых трубок новых типов, состоящих из двух каликс[4]аренов, закрепленных в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*, и связанных посредством двух фрагментов 1,4-замещенных 1,2,3-триазолов. Ключевая стадия синтеза – макроциклизация пар каликс[4]ареновых бис(алкиленов) и бис(азидов) в условиях катализируемого солями меди(I) азид-алкинового циклоприсоединения.



В ходе исследования осуществлен масштабный подбор условий макроциклизации при варьировании Cu(I)-катализаторов и их количеств, дополнительных лигандов, растворителя, температуры и длительности проведения реакций, концентраций реагирующих каликсаренов. Показано, что на выход целевых бискаликсареновых производных значительное влияние оказывает остаточная конформационная подвижность реагирующих бис(алкинов) и бис(азидов). Впервые осуществлен синтез серии молекулярных трубок, содержащих фрагменты краун-эфиров или/и сложноэфирные заместители в качестве дополнительных функциональных/рецепторных сайтов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 20-73-00109.



Получение α -хлор-нитрозосоединений из N-оксидов 1,2-оксазинов и изоксазолинов

Малыхин Р.С.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

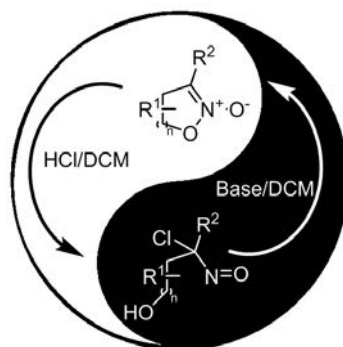
E-mail: roma.malihin@gmail.com

α -Галоген-замещенные нитрозосоединения могут выступать в качестве полезных предшественников в синтезе гетероциклических систем, нитронов и нитросоединений.

Существует два основных подхода к синтезу α -хлорнитрозосоединений: первый заключается в окислительном присоединении эквивалента Cl^+ к оксидам, и по этой причине часто оказывается неприменим для синтеза соединений содержащих лабильные к окислению функциональные группы. Другой подход заключается в использовании нитросоединений в качестве исходных веществ. Однако данный процесс зачастую характеризуется низкими выходами, и редко используется в качестве препаративного. В данной работе нами предложен новый метод синтеза α -хлорнитрозосоединений из соответствующих 1,2-оксазин- и изоксазолин-N-оксидов (рис 1), который характеризуется одновременно мягкими условиями, и хорошими выходами целевых продуктов.

Кроме того, нами было обнаружено, что данная реакция может быть эффективно проведена в обратном направлении, что открывает доступ к труднодоступным N-оксидам неароматических гетероциклических соединений.

- ✓ Использование слабой связи N-O для образования связи C-Cl
- ✓ Доступ к функционализированным α -хлорнитрозо соединениям
- ✓ Хорошие выходы



- ✓ Образование N-O связи без использования внешнего окислителя
- ✓ Синтез труднодоступных гетероциклических систем
- ✓ Выходы от умеренных до хороших

Рисунок 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-13-01411).



Синтез оптически активных флуоресцентных детекторов на основе производных БИНАМа.

Малышева А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

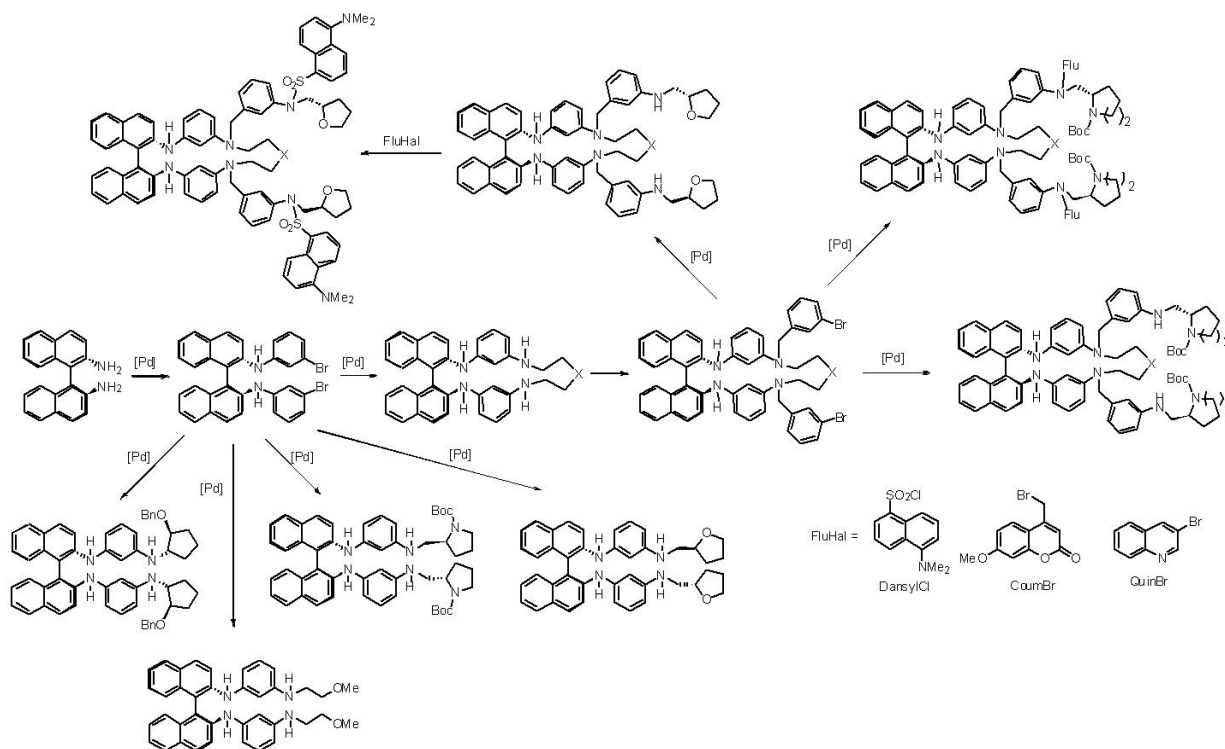
Аспирант 4 года обучения

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

E-mail: annette9513@yandex.ru

Энантиоселективное детектирование биологически активных молекул является важной задачей современной химии. Одним из перспективных подходов для решения этой задачи является флуоресцентная спектроскопия с использованием макроциклических молекул-детекторов, способных селективно изменять эмиссию в присутствии определённых энантиомеров.

Соединения на основе хирального (*S*)-2,2'-диамино-1,1'-бинафталина (БИНАМ) были модифицированы оксадиаминовыми и полиаминовыми линкерами в условиях палладий-катализируемого аминирования, в результате чего была получена серия макроциклических соединений, в которые в дальнейшем были введены экзоциклические сильными флуорофорные группы, такими как дансил, 7-метоксикумарин и хинолин. Макроциклы были также модифицированы различными хиральными заместителями [1]. Другая серия соединений была получена посредством Pd(0)-катализируемого аминирования *N,N'*-ди(3-бромфенил)замещенного БИНАМа рядом хиральных аминов и дополнительных флуорофоров [2]. Обнаружено, что указанные соединения могут быть успешно применены в качестве хемосенсоров для селективного флуоресцентного детектирования ряда модельных аминокислот.



Литература

1. Averin A.D., Grigorova O.K., Malysheva A.S., Shaferov A.V. and Beletskaya I.P. *Pure Appl. Chem.* **2020**, 92(8), 1367-1386
2. Shaferov A.V., Malysheva A.S., Averin A.D., Maloshitskaya O.A. and Beletskaya I.P. *Sensors* **2020**, 20, 3234

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-03-00709)

Синтез и алкилирование 3,4-дигидропиримидино[2,1-а]изоиндол-6(2H)-она как новый способ получения N-монозамещенных 1,3-диаминопропанов

Мартьянов Г.С.,^{1,2} Барабанов М.А.², Пестов А.В.^{1,2}

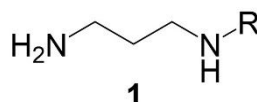
Студент, 1 курс магистратуры

¹Уральский федеральный университет им. Б.Н.Ельцина,
Химический факультет, Екатеринбург, Россия

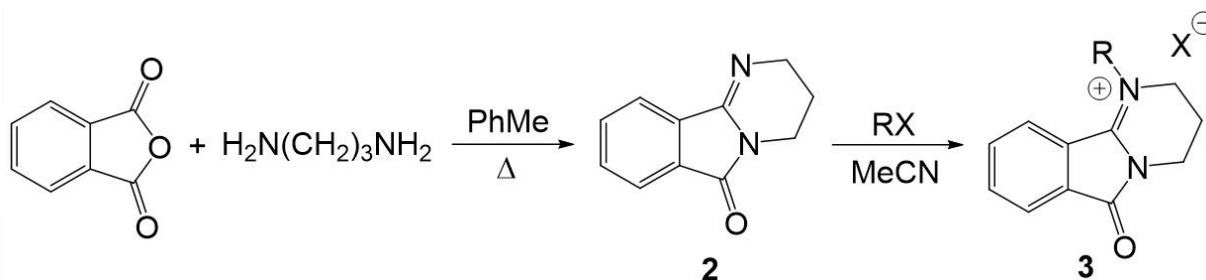
²Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я.Постовского,
Екатеринбург, Россия

E-mail: flimsey@mail.ru

Известно [1], что N-монозамещенные 1,3-диаминопропаны **1**, являются ценными химическими продуктами, применяемыми в технике. Среди них также используются интермедиаты для производства веществ с заданной биологической активностью.



В то же время, в зависимости от строения заместителя R, получение таких диаминов может представлять довольно трудоемкую задачу. В простейшем случае, когда R является алкилом, целевые диамины могут быть синтезированы через присоединение по Михаэлю алкиламина к акрилонитрилу с последующим гидрированием промежуточно образующегося диаминонитрила водородом на никеле Ренея в присутствии аммиака [2]. Однако данный метод имеет существенные ограничения.



При исследовании химических свойств имина **2**, нами обнаружено, что он способен вступать в реакции алкилирования в ацетонитриле различными алкилгалогенидами и другими алкилирующими реагентами с образованием четвертичных солей **3**, которые могут быть гидролизваны в диамины **1**.

Исходный имин **2** может быть получен с удовлетворительным выходом ацилированием 1,3-диаминопропана фталевым ангидридом в растворителе или без него. В качестве алкилирующих средств использованы органические йодиды, бромиды, хлориды и сульфаты. Установлено, что скорость реакции алкилирования изменяется в ряду $\text{R}_2\text{SO}_4 \approx \text{R}-\text{I} > \text{R}-\text{Br} > \text{R}-\text{Cl}$, при этом с увеличением размера заместителя R, алкилирующая способность RX падает. Гидролиз иминиевых солей **3** может быть осуществлен как в кислой, так и в щелочной среде.

Таким образом, разработан удобный метод синтеза N-монозамещенных 1,3-диаминопропанов, не требующий специального оборудования, опасных условий проведения реакции и дорогостоящих реактивов.

Литература

1. Букколини М., Дзанотти А., Мантарро М. Применение диспергирующего агента для предотвращения солевых отложений в установках нефтеперерабатывающих заводов и способ применения / Патент РФ 2359996 (2006).
2. Frost A.E., Martell A.E. Preparation of trimethylenediamines // J. Org. Chem. 1950, №15(1), с. 51–53.



Соединения золота и рутения с фосфитными лигандами на основе глюкозы как перспективные антипролиферативные агенты

Матнуров Е.М., Гончар М.Р., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Студент 6 курса специалитета

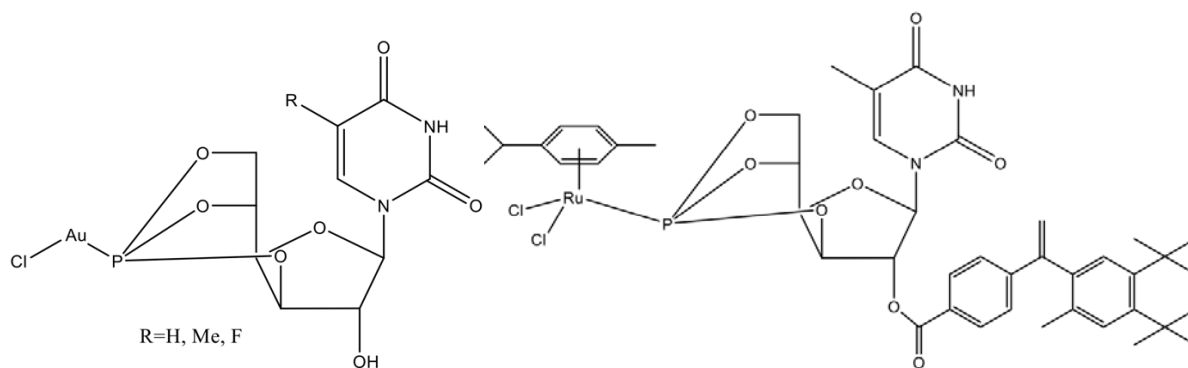
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: egor-matnurov@yandex.ru

Химиотерапия является одним из основных способов лечения злокачественных новообразований, однако по-прежнему не удается решить главные недостатки – низкую селективность и высокую общую токсичность противоопухолевых препаратов. Для повышения селективности используется различные подходы медицинской химии: введение в структуру мишень ориентированного лиганда, изменение структуры для увеличения специфичности связывания с мишенью и другие. Для уменьшения токсичности антипролиферативных агентов, содержащих атом металла, возможным подходом является замена на металл, отличный от платины, и обладающий другим механизмом действия. Наиболее перспективными являются соединения рутения и золота.

В представленной работе представлены соединения золота и рутения, которые являются перспективными антипролиферативными агентами с высокой специфичностью к раковым клеткам, за счет введения в структуру мишень ориентированного лиганда на основе глюкозы:



Строения данных соединений было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии. Антипролиферативная активность была оценена с помощью МТТ теста. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-53-12042



Особенности пространственного строения пиллар[5]аренов, содержащих фталиимидные и тозилатные группы

Махмутова Л.И.,¹ Лачугина Н.Р.,¹ Стойков Д.И.,¹ Шурпик Д.Н.,¹ Стойков И.И.¹

Аспирант, 4 год обучения

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань,

E-mail: lays_9393@mail.ru

Одним из приоритетных направлений развития современной супрамолекулярной химии является дизайн универсальных молекулярных платформ, позволяющих получать в одну или несколько стадий полифункциональные и полидентатные соединения. [1,2] Платформа пиллар[5]арена, представляющая собой уникальную полифункциональную структуру, которая состоит из фрагментов гидрохинона, соединенных метиленовыми мостиками в *para*-положениях, является перспективной для получения систем такого рода. [3,4]

Впервые методом макроциклизации 1,4-диалкоксибензолов нами были синтезированы и охарактеризованы деказамещенные пиллар[5]арены, содержащие в своей структуре объёмные легко уходящие тозилатные и фталиимидные фрагменты. Было показано, что синтезированные макроциклы в кристаллическом состоянии образуют супрамолекулярные полимеры путём включения двух тозилатных заместителей в полость соседнего пиллар[5]арена. При помощи рентгеновской кристаллографии было установлено связывание макроциклов, содержащих фталиимидные фрагменты, посредством межмолекулярных π - π -стэкинг взаимодействий между фталиимидными группами соседних макроциклов.

Структуры всех полученных продуктов подтверждены комплексом физико-химических методов: одномерной и двумерной спектроскопией ЯМР, ИК-спектроскопией, состав подтвержден данными элементного анализа и масс-спектрометрии. Пространственная структура полученных продуктов подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2499.2020.3).

Литература

1. Fa S., Kakuta T., Yamagishi T. A., Ogoshi T. Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[n]arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry // CCS Chemistry. 2019, №1, p. 50-63.
2. Smolko V., Shurpik D., Porfireva A., Evtugyn G., Stoikov I., Hianik T. Electrochemical aptasensor based on poly(Neutral red) and carboxylated pillar[5]arene for sensitive determination of Aflatoxin M1 // Electroanalysis. 2018, №30, p. 486-496.
3. J. Zhong, Q. Tang, Y. Ju, Y. Lin, X. Bai, J. Zhou, H. Luo, Z. Lei, Z. Tong, J. Upper critical solution temperature polymer-grafted hollow mesoporous silica nanoparticles for near-infrared-irradiated drug release // Biomater. Sci. Polym. Ed. 2019, №30, p. 202-214.
4. Шурпик Д. Н., Назарова А. А., Махмутова Л. И., Кижняев В. Н., Стойков И. И. Незаряженные водорастворимые амидные производные пиллар[5]арена: синтез и супрамолекулярная самосборка с тетразолсодержащими полимерами // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 1. с. 97- 104



Исследование превращений внутри координационной сферы ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и платины(II), функционализированных тройной связью.

Мельник М.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

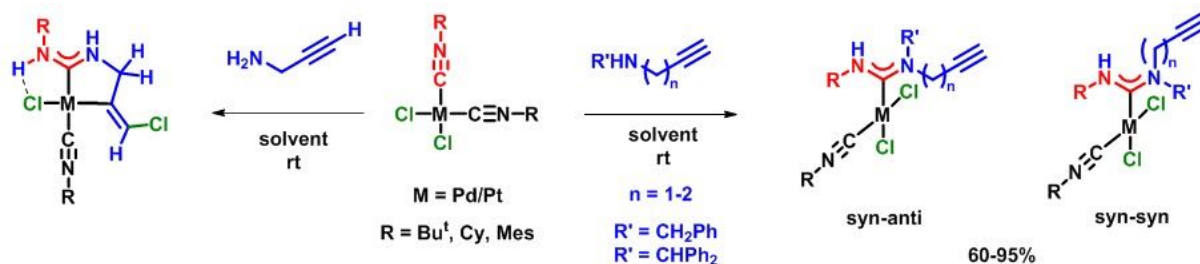
Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: MelnikMaria-0708@mail.ru

Координация тройной связи к металлоцентру лежит в основе механизмов многих каталитических процессов: например, Pd-катализируемых реакций депропаргилирования[1] или Соногаширы-Хагихары[2]. Прояснение механизмов данных реакций затруднено сложностью регистрации и идентификации промежуточных форм каталитического цикла. Получение стабильной структуры, в которой тройная связь находится в непосредственной близости к металлоцентру, открывает возможность для изучения ковалентных и нековалентных взаимодействий тройной связи с металлом, что может прояснить детали механизмов и выявить факторы, влияющие на побочные процессы, приводящие к дезактивации каталитического центра.

Целью данной работы являлось получение ациклических диаминокарбеновых комплексов, содержащих терминальный ацетиленовый фрагмент, и изучение стабильности таких структур.

Новые алкинил-функционализированные ациклические диаминокарбеновые комплексы Pd(II) и Pt(II) были синтезированы путём металл-прототируемого нуклеофильного присоединения соответствующих алкинил-содержащих аминов к изоцианидным комплексам металлов.



Комплексы, содержащие тройную связь, удалось получить при использовании вторичных аминов. Во всех случаях, кроме $M=Pd$, $R=Cy$, $n=2$ и $M=Pd$, $R=Mes$, $n=1,2$, соединения были выделены в виде твёрдых продуктов, стабильность которых варьировалась в зависимости от заместителей. Структура комплекса с $M=Pd$, $R=Bu^t$, $n=1$ подтверждена рентгеноструктурным анализом. С использованием двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР COSY и NOESY установлено, что в растворе данные комплексы существуют в двух диастереомерных формах *syn-syn* и *syn-anti*, с преобладанием *syn-anti* формы, в которой тройная связь направлена к металлоцентру. Единственным исключением является комплекс с $R'=CHPh_2$, в котором образование *syn-anti* формы осложнено стерически.

В случае использования первичного пропаргиламина ($R=H$) наблюдалось образование продукта хлороплатинирования и хлоропалладирования тройной связи.

Исследование проводилось с использованием оборудования РЦ Научного парка СПбГУ: МРМИ, МАСВ, РДМИ, ВЦ.

Литература

1. *Org. Lett.* **2003**, 5, 349–352.
2. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467–4470.

**Взаимодействие 1-арил-1-(2-гидроксифенил)этена с пентахлоридом фосфора****Микулёнкова Э.А.¹, Татаринов Д.А.^{1,2}**

Аспирант, 1 год обучения

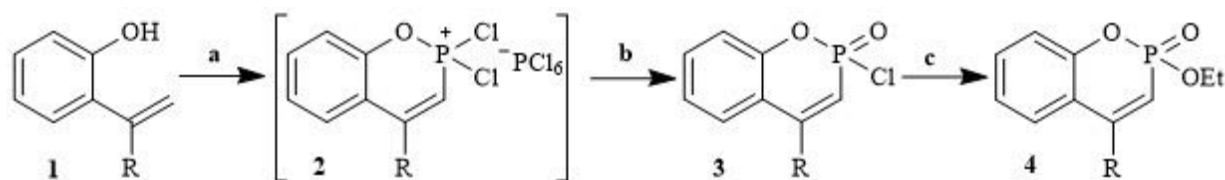
¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,

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

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, РоссияE-mail: elinamikulenkovagg@gmail.com

Фосфорсодержащие гетероциклы привлекают всё больше внимания исследователей благодаря их применению в органическом синтезе [1], медицинской химии [2] и материаловедении [3]. В частности, фосфакумарины, фосфорные аналоги известных природных соединений кумарина и α -хромена, являются потенциальными терапевтическими агентами против таких заболеваний, как диабет, ожирение, остеопороз, рак [4 - 5].

Известно, что реакция алкенов с пентахлоридом фосфора приводит к образованию винилфосфоновых кислот [6]. В данной работе нами было обнаружено, что взаимодействие 1-арил-1-(2-гидроксифенил)этенa **1** [7] с пентахлоридом фосфора, после разложения комплекса **2** приводит к образованию фосфокумаринов **4**.

a. PCl₅; b. SO₂ / Me₂NC(O)H; c. (EtO)₃CH**Литература**

1. Sun, Y.; Wang, Y.; Qing, Y.; Wu, X.; Shi, Z. J. Appl. Polym. Sci. 2020, 137, 49224.
2. Enchev, D. D.; Koleva, V. P.; Dragoeva, A. P.; Behchet-Ibryam, L. B.; Mihaylov, M. N.; Uzunov, N. M.; Melendez-Alafort, L.; Rosato, A.; Brel, V. J. Appl. Pharm. Sci. 2018, 8, 80–86.
3. Regulska, E.; Christ, S.; Zimmermann, J.; Rominger, F.; Hernandez-Sosa, G.; Romero-Nieto, C. Dalton Trans. 2019, 48, 12803.
4. Budzisz, E.; Krajewska, U.; Rozalski, M. Polym. J. Pharmacol. 2004, 56 (4), 473–478.
5. Li, X.; Zhang, D.; Pang, H.; Shen, F.; Fu, H.; Jiang, Y.; Zhao, Y. Org. Lett. 2005, 7, 4919.
6. Промоненков, В. К.; Ивин, С. З. Успехи химии. 1968, 37, 1577 - 1599.
7. Brady, W. T.; Giang, Y. F. J. Org. Chem. 1985, 50, 5177-5179.



Синтез аренофосфепинов

Миннахметова Ф.Н.,¹ Ивкова Г.А.,¹ Миронов В.Ф.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

¹Казанский федеральный университет,

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

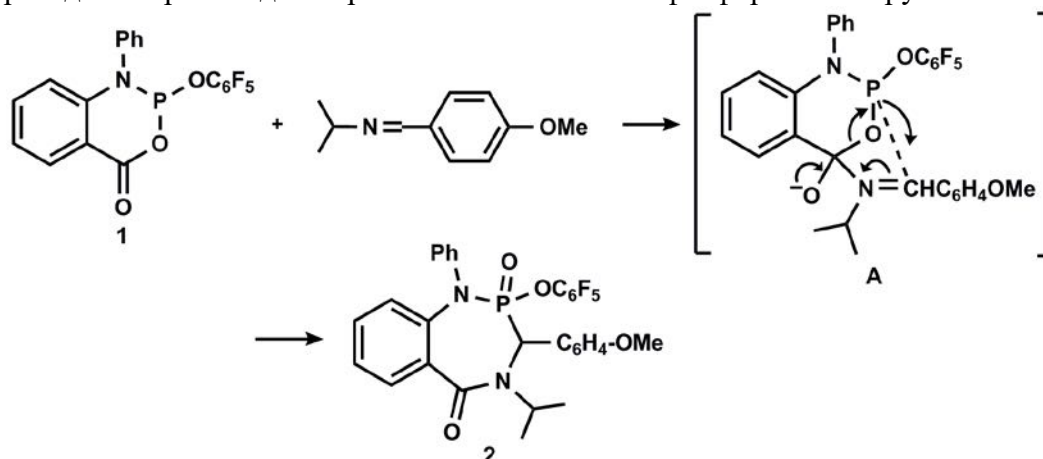
²Институт органической и физической химии КазНЦ РАН

Казань, Россия,

E-mail: farida2604@mail.ru

Элементоорганические гетероциклы, содержащие атом фосфора в различной координации, имеют важное значение благодаря широким направлениям практического использования в медицине, фармакологии, в различных областях сельского хозяйства, а также в органическом синтезе. Производные Р(III) являются ключевыми прекурсорами для многих фосфорорганических соединений с различным координационным числом фосфора. Это связано как с доступностью неподеленной пары электронов на атоме фосфора, так и термодинамической выгодностью для формирования фосфорильной группы. Циклические фосфорилированные производные салициловой кислоты, имеющие достаточно реакционноспособную карбонильную группу в β-положении к атому фосфора, занимают особое место среди соединений Р(III). Они способны к каскадным реакциям с активированными карбонильными соединениями, основаниями Шиффа и илиденовыми производными β-дикарбонильных соединений. В этих реакциях, карбонильная группа может участвовать на той, или иной стадии каскадного процесса, который в итоге приводит к образованию 1,3,2-диокса(оксаза)- и 1,4,2-диокса(оксаза)фосфепинов, 1,2-оксафосфоланов и других Р-гетероциклов, труднодоступных для получения иными способами [1-3].

В данной работе представлена реакция иминов с фосфорилированным производным фенилантраниловой кислоты (**1**), в результате которой с высокой регио- и стереоселективностью был получен 1,4,2-оксазафосфепин (**2**), строение которого доказано методами ЯМР ¹H, ³¹P, ¹³C. Процесс включает нуклеофильную атаку атома азота имиона на атом углерода фрагмента Р–О–С(О) с возникновением интермедиата (А), в котором далее происходит образование связи Р–С и фосфорильной группы.



Литература

1. Gubaidullin A.T. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2004. V.74. P. 842.
2. Kotorova Yu.Yu. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V.76. P. 437.
3. Mironov V.F. et al. // Arkivoc. 2004. V. xii. P. 95–127.

Работы выполнены за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (номер проекта 0671-2020-0063).



Противоопухолевая активность комплексов олова на основе функционализованного имидазола

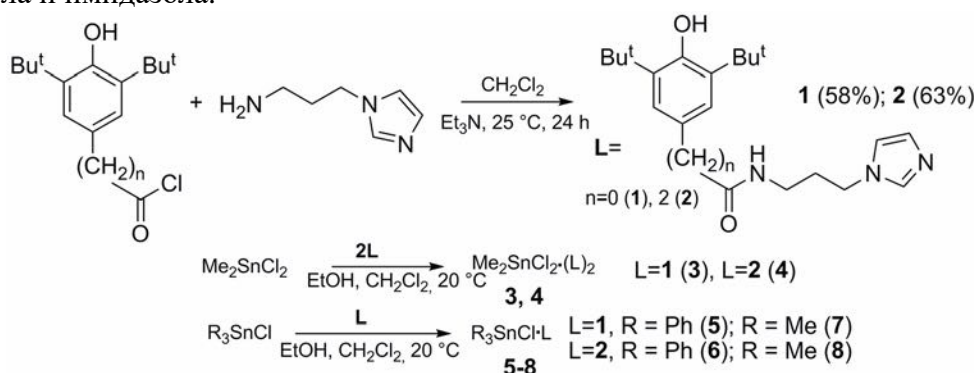
Миронова Е.М., Никитин Е.А., Берсенева Д.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: kamironova2012@yandex.ru

Разработка новых металлосодержащих фармакологических агентов является актуальной задачей. Соединения олова R_nSnX_{4-n} обладают выраженной физиологической активностью, в том числе и цитостатической [1]. Для снижения нежелательных побочных эффектов в клинической практике зачастую применяются антиоксиданты. Целью настоящей работы является синтез новых координационных соединений олова, содержащих цитопротекторную группу. Получена и охарактеризована физико-химическими методами анализа (ЯМР, ИК, MALDI, элементный анализ) серия комплексов олова, содержащих фрагменты 2,6-ди-*tert*-бутилфенола и имидазола.



Сродство соединений **1-8** к одноэлектронному восстановлению оценено с помощью CUPRAC-теста. Эффективность в роли ловушек свободных радикалов исследована в ходе ДФПГ-теста. Установлено, что комплексы на основе лиганда **2** проявляют более выраженные антиоксидантные свойства, чем комплексы лиганда **1**.

Цитотоксичность синтезированных веществ оценена в МТТ-тесте на клеточных линиях MCF-7 (рак молочной железы) и HCT116 (рак толстой кишки). Показано, что наличие металла в структуре значительным образом повышает цитотоксичность вещества. Определено соединение-лидер **5** со значением $IC_{50}=5.6$ нМ для линии MCF-7. Испытания комплекса **5** также выявили его активность на клеточной линии HCT116p53KO с делецией гена p53 и SKOV-3/CDDP резистентной к цисплатину.

Проведено *ex vivo* тестирование комплекса **5** методом гистокультур на препаратах глиобластомы, полученных от пациентов, определены значения $IC_{50}<0.2$ μ М, что свидетельствует о необходимости дальнейших испытаний *in vivo* для соединения **5**.

Полученные результаты позволяют предложить синтезированные соединения в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 19-33-90236; № 20-03-00471).

Литература

1. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Yu.A., Antonenko T.A., Ksenofontova T.D., Nikitin E.A., Berseneva D.A. Novel selective anticancer agents based on Sn and Au complexes. Mini-review // Pure and Applied Chemistry. 2020, №92(6). p.1201-1216.



Синтез потенциальных субстратов ферментов биoluminesцентной системы грибов***Митурич В.С.^{1,2}, Ляхович М.С.², Осипова З.М.²****Студент, 1 курс бакалавриата*¹*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
химический факультет, Москва, Россия*²*Лаборатория химии метаболических путей, Институт биоорганической химии им.
акад.**М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН, Москва, Россия**E-mail: vasia-miturich@yandex.ru*

Один из механизмов биoluminesценции, или излучения света живыми организмами, обусловлен окислением субстрата реакции, люциферина, кислородом под действием фермента люциферазы, сопровождающимся выделением видимого света. В светящихся грибах из распространенного природного метаболита гиспидина под действием фермента гиспидин-3-гидроксилазы (НЗН) образуется люциферин грибов (3-гидроксигиспидин), после чего последний окисляется при взаимодействии с люциферазой грибов (рис. 1)[1]. Ранее было показано, что структура ароматического фрагмента люциферина определяет длину волны испускаемого света [2], а пириновый фрагмент непосредственно подвергается окислению под действием люциферазы.



Рис. 1. Биoluminesцентная система светящихся грибов *Neonothopanus nambi*

В рамках более глубокого изучения биохимии ферментов биoluminesцентной системы грибов, нами была поставлена задача синтеза ряда потенциальных аналогов люциферина грибов и его предшественника гиспидина, содержащих пириновые фрагменты разного строения. Данные соединения были получены по оптимизированным методикам [3-4], с целью изучения их активности в реакциях с ферментами гиспидин-3-гидроксилазой и люциферазой грибов. Структура полученных соединений была охарактеризована методами ЯМР-спектроскопии ¹H, ¹³C и масс-спектроскопии ESI (LC-MS).

Работа поддержана грантом Президента для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2605.2020.4.

Литература

1. Kotlobay, A. A. et al. // PNAS, 2018, 115 (50), 12728–1273
2. Kaskova, Z. M. et al. // Sci. Adv. 2017, 3(4), e1602847
3. Chen, Y. H. et al. // Med. Chem. Res. 2013, 22, 995–1003
4. Yasukata, T. et al. // Org. Process Res. Dev. 2019, 23(4), 565–570

**Трехкомпонентная домино-реакция 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов с участием электронодефицитных алкинов и NH – кислот****Мифтяхова А.Р., Сидakov М.Б.**

Аспирант, 2 года обучения

Российский университет дружбы народов,

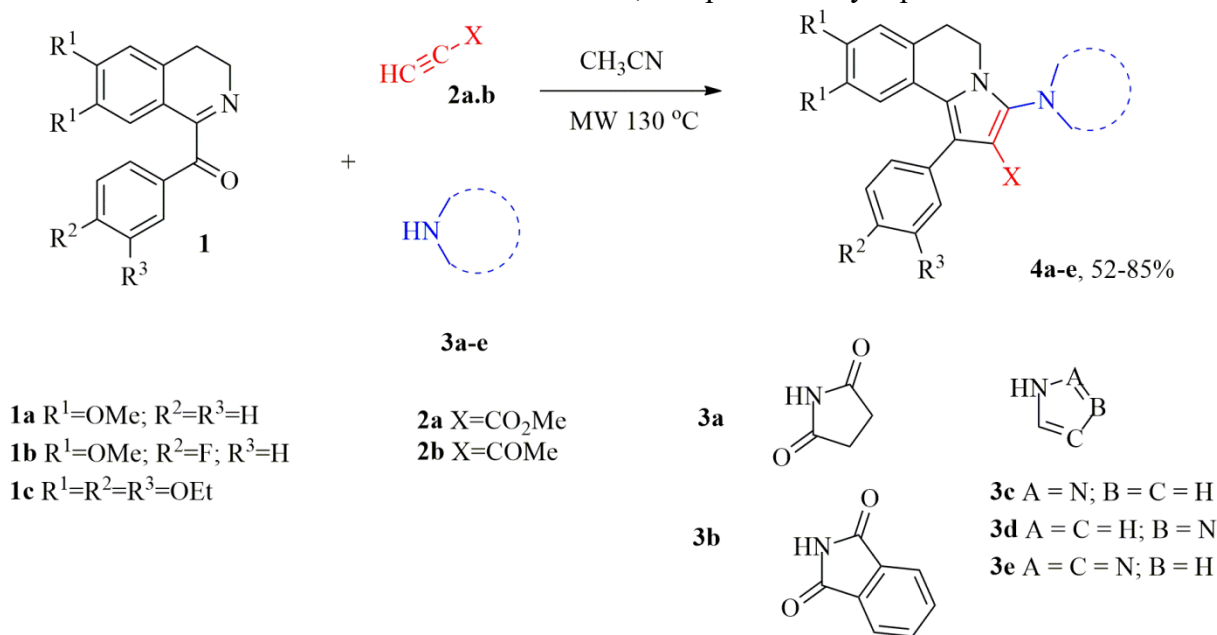
факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: almura244@gmail.com

Пирроло[2,1-*a*]изохинолины широко распространены в природе и проявляют выраженную биологическую активность, о чем свидетельствует большое количество публикаций.

В работах кафедры органической химии РУДН были предложены несколько новых вариантов синтеза производных пирроло[2,1-*a*]изохинолинов, представляющих собой домино-реакции, в которых участвуют 1-ароил-3,4-дигидроизохинолины и активированные алкены и алкины. [1-3]

Нами была изучена новая трехкомпонентная домино-реакция 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинов **1** с электронодефицитными алкинами **2** (метилпропионат и ацетилацетилен) и NH – кислотами, такими как сукцинимид, фталимид, пиразол, имидазол и 1,2,4-триазол. Реакции проходят в ацетонитриле, в условиях микроволнового облучения при 130 °C за 30-60 минут. В результате образуются пирролоизохинолины **4**, имеющие в положении 3 остаток NH-кислоты, с хорошими и умеренными выходами.

**Литература**

1. Voskressensky, L. G., Borisova, T. N., Matveeva, M. D., Khrustalev, V. N., Aksenov, A. V., Titov, A. A. and Varlamov, A. V. A novel multi-component approach to the synthesis of pyrrolo[2,1-*a*]isoquinoline derivatives // RSC Advances. 2016, № 6(78). p. 74068-74071.
2. Matveeva, M. D., Borisova, T. N., Titov, A. A., Anikina, L. V., Dyachenko, S. V., Astakhov, G. S. and Voskressensky, L. G. Domino Reactions of 1-Aroyl-3,4-dihydroisoquinolines with, α,β -Unsaturated Aldehydes // Synthesis. 2017, № 49(23). p. 5251-5257.
3. Voskressensky, L. G., Borisova, T. N., Matveeva, M. D., Khrustalev, V. N., Titov, A. A., Aksenov, A. V., and Varlamov, A. V. A facile synthesis of 1-oxo-pyrrolo [2,1-*a*] isoquinolines // Tetrahedron letters. 2017, № 58(9). p. 877-879.



Направленный синтез йодзамещенных фталоцианинов РЗЭ сэндвичевого типа и модификация их структуры на примере реакции Соногаширы

Моисеева Е.О.,¹ Косов А.Д.¹

Студент V курса

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

e-mail: ekaterina.moiseeva@chemistry.msu.ru

Дифталоцианиновые комплексы РЗЭ привлекают внимание исследователей своими уникальными физико-химическими свойствами. Для данных соединений характерны контрастные цветовые переходы, обусловленные обратимыми одноэлектронными переходами фталоцианинового макрокольца: нейтральная, окисленная и восстановленная формы имеют различные электронные конфигурации, и, как следствие, спектры поглощения в диапазоне 300 - 1200 нм, что открывает широкие возможности для их применения в качестве материалов для органических светоизлучающих диодов (OLED), различных сенсорных устройств и микроэлектроники. Замена центрального иона или введение периферических заместителей ведет к изменению свойств соответствующих комплексов, при этом использование йода в качестве заместителя дает неограниченные возможности модификации структуры через реакции кросс-сочетания.

В ходе данной работы с хорошими выходами осуществлён направленный синтез йодзамещенных дифталоцианининов Lu (III), Ho (III) и Yb (III) методом прямого металлирования фталоцианинового лиганда, а также синтез ранее не описанного октаэтинилзамещенного дифталоцианина лютеция (III) в мягких условиях по реакции Соногаширы. В качестве исходного соединения был использован лиганд **3**, впервые полученный путем деметаллирования цинкового комплекса в полифосфорной кислоте.

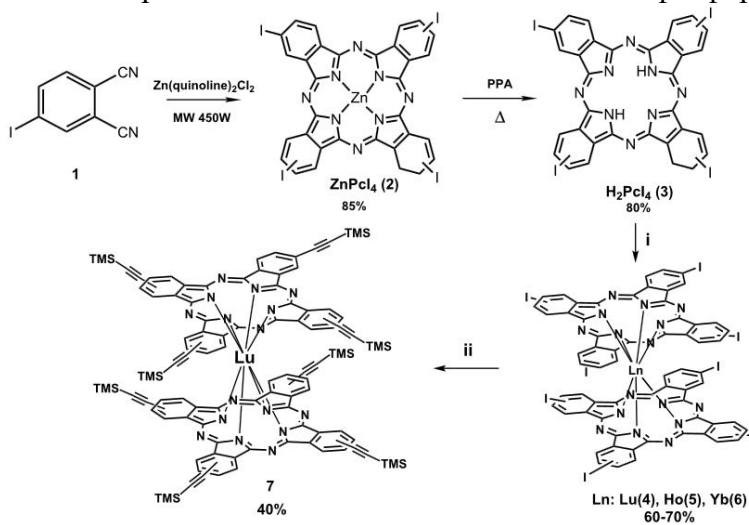


Схема 1. Синтез комплексов **2-7**. **i** $\text{Lu}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Ho}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Yb}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MeOLi , TCB, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, 230-250 °C. **ii** TMSA, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , Et_3N , CuI , THF, RT.

Относительно высокие выходы двухпалубных комплексов удалось реализовать исходя из свободного лиганда в сравнении с темплатным методом, описанным в литературе, где выход составил порядка 20-25%. В результате реакции сочетания получен октаэтинилзамещенный комплекс **7**, при этом не было обнаружено полупродуктов, т. е. произошло полное замещение на советующий ацетиленовый фрагмент. Таким образом мы подтвердили применимость реакции Соногаширы к дифталоцианиновому субстрату, используемой для синтеза широкого ряда молекул, в том числе конъюгатов и наноструктур.

Все полученные соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI-TOF, UV-Vis-NIR и ИК спектроскопии, ключевые соединения **2** и **7** методом ЯМР ¹H.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-53-76006.



Синтез 4-арил-2-метиленфуран-3-онов из α,β -ацетиленовых кетонов

Молин И.А.

Студент, 1 курс магистратуры

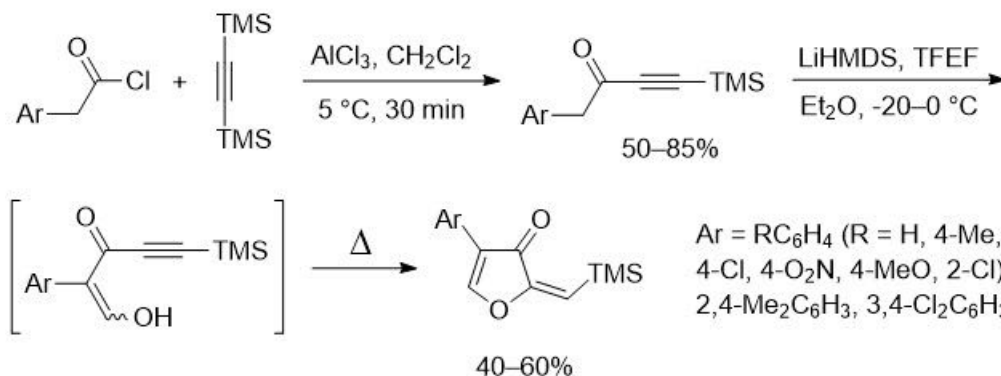
Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: molin96@yandex.ru

Ранее в нашей лаборатории были получены α,β -ацетиленовые кетоны [1], содержащие свободную метиленовую группу, формилирование которой создает возможность для последующей термической циклизации в фураноны. Однако реакция формилирования подобных кетонов на данный момент остается малоизученной [2]. Поэтому целью нашей текущей работы стал синтез новых α,β -ацетиленовых кетонов, изучение возможности их формилирования и термической циклизации для получения функционализированных 4-арил-2-метиленфуран-3-онов, которые могут быть трудно доступны другими методами.

Для синтеза 4-арил-2-метиленфуран-3-онов на первом этапе были получены 1-арилбут-3-ин-2-оны путем ацилирования бис(триметилсилил)ацетилена хлорангидами соответствующих арилукусных кислот. Затем полученные соединения подвергались формилированию 2,2,2-трифторэтилформиатом (TFEF) с последующей термической циклизацией промежуточных енолов по схеме:



Вышеизложенный способ позволяет получать целевые арилметиленфураноны с удовлетворительными выходами – 40-60% на обе стадии. Структуры полученных соединений были подтверждены методами ЯМР ¹H, ¹³C и масс-спектрометрией высокого разрешения.

Особый интерес для дальнейшего изучения представляют УФ-характеристики полученных 4-арил-2-метиленфуран-3-онов, а также сопоставление их с характеристиками ранее изученных 4-арил-2-(триметилсилилметил)пиррол-3-онов [1].

В работе использовано оборудование ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

Литература

1. Golubev P.R., Pankova A.S., Kuznetsov M.A. Regioselective Transition-Metal-Free Synthesis of 2-(Trimethylsilylmethylene)pyrrol-3-ones by Thermal Cyclization of Acetylenic Enamines // *J. Org. Chem.* 2015, 80, 9, 4545–4552.
2. Zayia G.H. First General Method for Direct Formylation of Kinetically-Generated Ketone Enolates // *Org. Lett.* 1999, 1, 7, 989–991.



Синтез и реакционная способность ацильных производных**2-деметилколхицина****Молькова Е.А.**

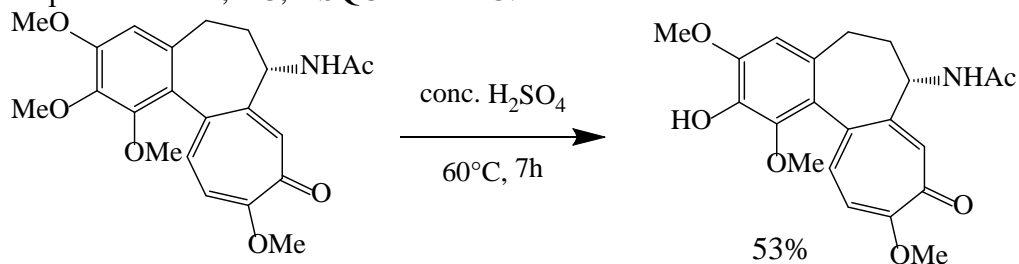
Студент, 5 курс специалитета

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

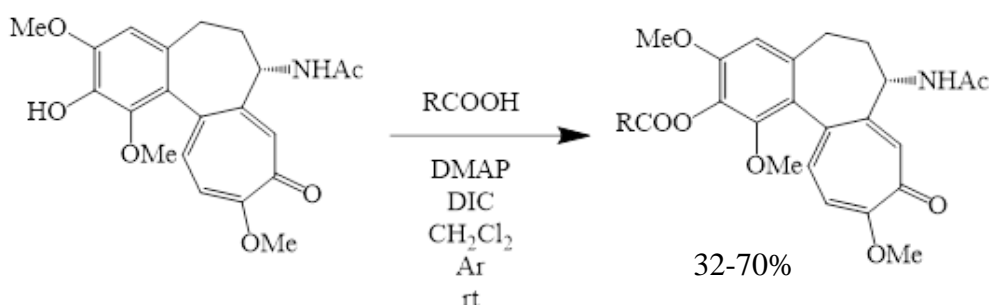
E-mail: bronkos627@gmail.com

Синтезированы новые производные колхицина путём модификации триметоксибензольного кольца.

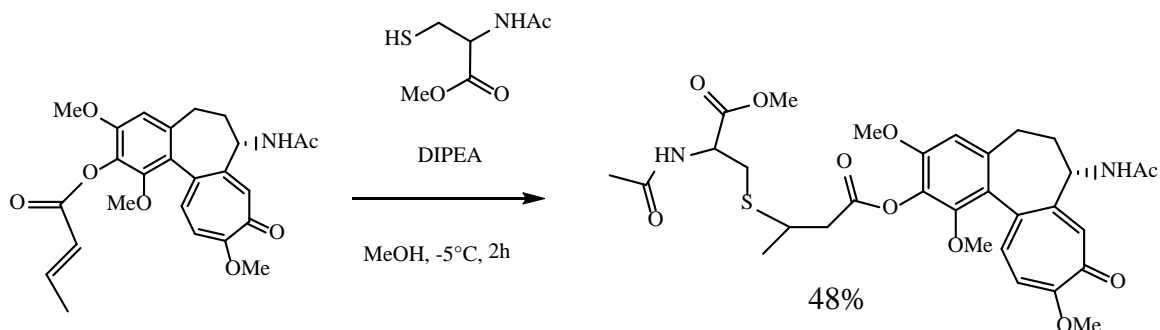
На первом этапе получили и доказали строение 2-деметилколхицина, а именно, было однозначно установлено расположение гидрокси- и метоксигрупп отнесением сигналов в спектрах ЯМР: ^1H , ^{13}C , HSQC и HMBC.



На втором этапе провели ацилирование полученного 2-деметилколхицина непредельными карбоновыми кислотами. [1]


$$\text{R} = \text{CH}_3\text{-CH=CH-}, \text{CH}_2=\text{CH-}, \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-}, \text{Cl-CH=CH-}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-}$$

Все соединения содержат фрагменты акцептора Михаэля, способные реагировать с нуклеофильными остатками в молекулах белков. Проведена реакция одного из ацильных производных с тиоловым нуклеофилом - защищенным цистеином. [2]

**Литература**

1. Neises B., Steglich W. Einfaches Verfahren zur Veresterung von Carbonsäuren. *Angew. Chem.* 1978, 90(7). P. 556-557.
2. Sazanova, E. S.; Gracheva, I. A.; Allegro, D.; Barbier, P.; Combes, S.; Svirshchevskaya, E. V.; Fedorov, A. Y.. Allocolchicinoids bearing a Michael acceptor fragment for possible irreversible binding of tubulin. *RSC Med. Chem.* 2020, 11, 696-706.

Комплексы рутения(II) с фосфонат-замещенными 1,10-фенантролинами: синтез и применение в фотокатализе

Морозков Г.В.,¹ Абель А.С.,¹ Аверин А.Д.,¹ Lemeune A.G.,² Белецкая И.П.¹

Студент, 6 курс специалитета

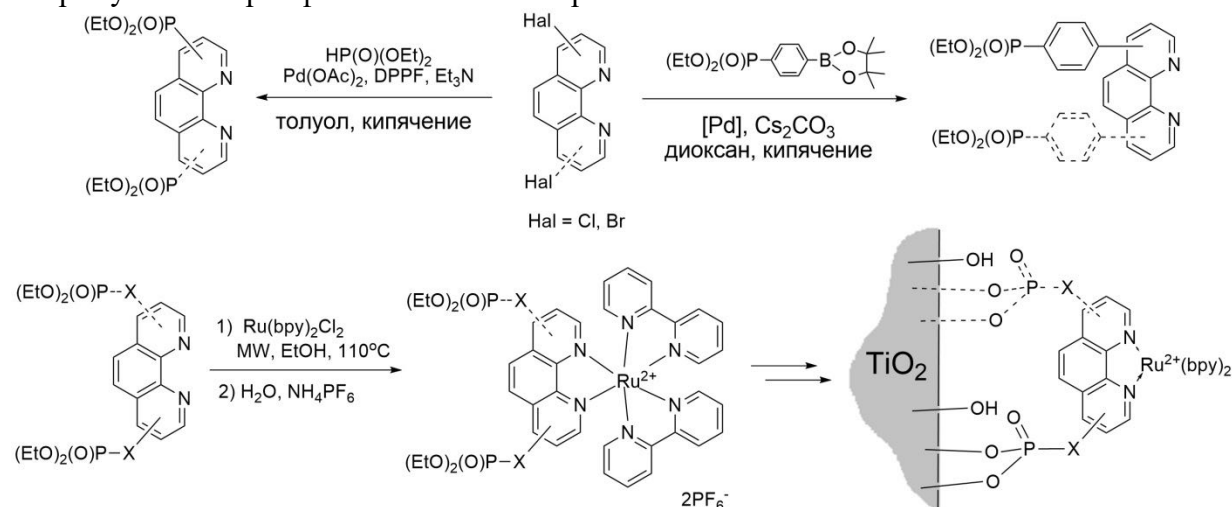
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²ENS de Lyon, Laboratoire de Chimie, 69364, Лион, Франция

E-mail: gmorozkov@gmail.com

Комплексы Ru(II) с 1,10-фенантролином и его производными обладают уникальными люминесцентными, электрохимическими и фотохимическими свойствами. Сочетание долгого времени жизни и высоких редокс-потенциалов возбуждённого состояния, возникающего под действием видимого света, обеспечивает данным комплексам широкие возможности применения в качестве компонентов фотокатализаторов, люминофоров и фотовольтаических ячеек. Наличие фосфонатных групп в лиганде позволяет ковалентно иммобилизовать комплекс на твёрдых неорганических подложках (например, TiO₂, ZrO₂, SiO₂), что важно для создания материалов-компонентов устройств, а также рециклизуемых фотокатализаторов.

В данной работе синтезирована серия известных и новых фосфонат-содержащих 1,10-фенантролинов и комплексов рутения(II) на их основе. Введение фосфонатных групп осуществлено на стадии синтеза свободного лиганда с использованием кросс-сочетания (Схема 1). Фосфонатная группа вводилась в гетероциклическое ядро посредством реакции Хирао. Лиганды, содержащие фениленовый линкер, были синтезированы с помощью реакции Сузуки-Мияуры. На основе данных лигандов получена серия комплексов рутения(II), содержащих якорную фосфонатную группу, связанную напрямую или через фениленовый линкер.



Исследовано влияние положения фосфонатных групп и их положения на спектральные характеристики комплексов. Продемонстрирована фотокаталитическая активность полученных комплексов на примере реакций арилирования пиррола солями диазония, аэробного окисления арилборных кислот в фенолы и сульфидов в сульфоксиды под действием видимого света. Полученные комплексы были иммобилизованы на поверхность мезопористого диоксида титана с образованием флуоресцентных гибридных материалов. Получены предварительные данные о возможности использования данных материалов в качестве рециклизуемых фотокатализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 20-73-00103.



Реакция алкилирования тетракарбоксилатного фосфобетаина в спиртовой среде

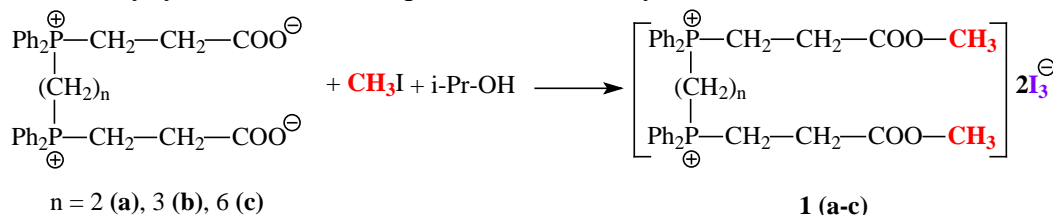
Моряшева А.Д., Долгова Я.В., Романов С.Р., Бахтиярова Ю.В., Галкина И.В., Галкин В.И.

Студент, 2 курс специалитета

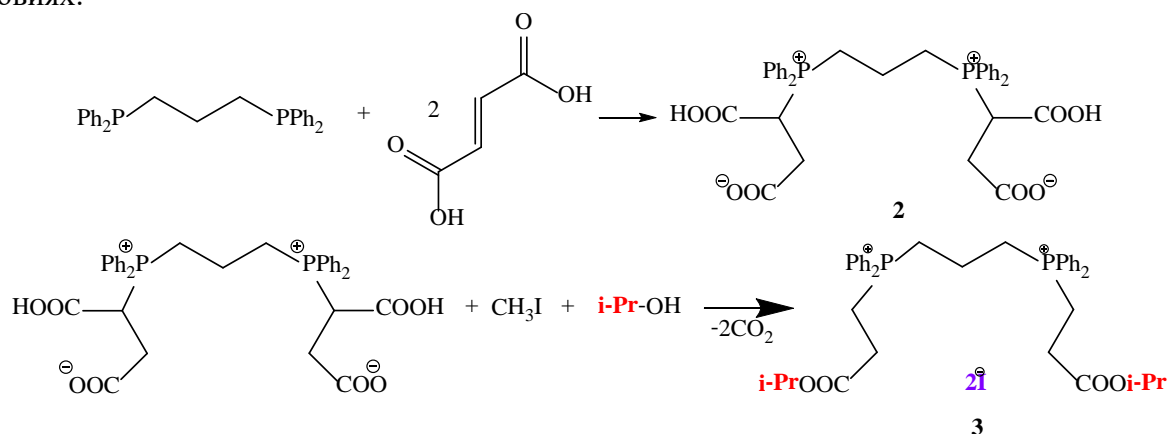
¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: nastik-2014@mail.ru

В ходе реакций алкилирования йодметаном в спиртовой среде дикарбоксилатных фосфобетаинов, синтезированных на основе бисдифенилфосфиналканов и акриловой кислоты, в молекулу бетаина входит радикал от молекулы йодистого метила.



Однако наличие кислого протона в структуре бетаина меняет путь реакции. Для более детального рассмотрения данных реакций на основе 1,3-бисдифенилфосфинпропана и малеиновой кислоты был выделен тетракарбоксилатный фосфобетаин **2**, который также вовлекался в реакцию алкилирования в аналогичных условиях.



Интересно, что в ходе данной реакции происходит декарбоксилирование, и радикал входит в молекулу бетаина не от йодметана, а от спирта. Строение соединения **3** было доказано комплексом спектральных методов, а также был выполнен рентгеноструктурный анализ.

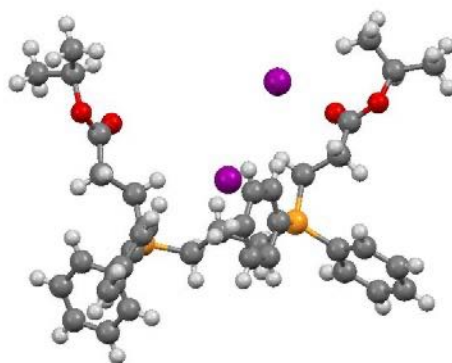


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **3**

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (номер проекта 0671-2020-0063).

Избыточное окисление метильной группы гетероциклических соединений под действием диоксида селена в присутствии нуклеофильных боковых групп

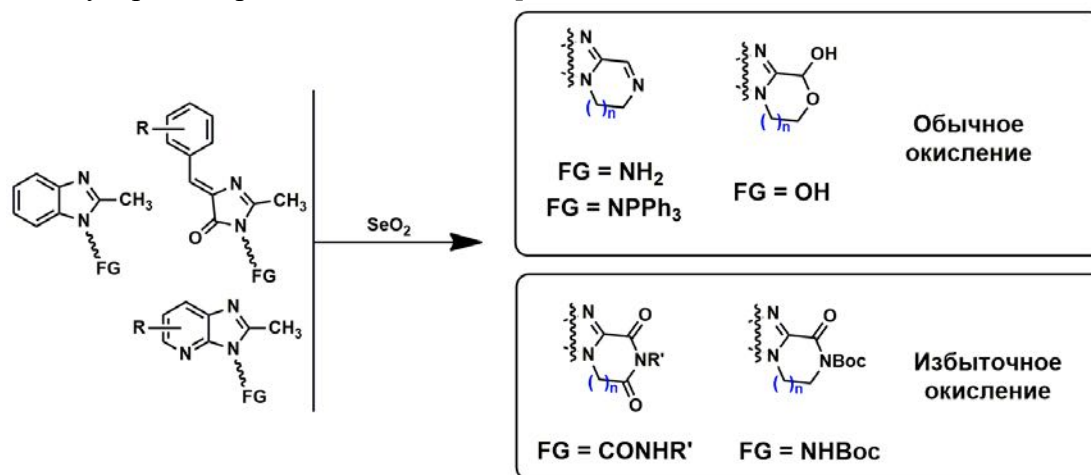
Мяснянко И.Н. Баранов М.С.

Аспирант 4 г/о

Институт биоорганической химии им. Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова (ИБХ) РАН, Москва, Россия

E-mail: conzbutcher@gmail.com

Окисление активной метильной группы в ароматических соединениях оксидом селена широко используется в лабораторной практике. Обычно, такое окисление ведёт к образованию альдегида [1]. Однако, в литературе описаны примеры и более глубокого окисления до производных карбоксильной группы. Тем не менее, на данный момент, такое превращение было продемонстрировано лишь на очень небольшом числе примеров, включающих внутримолекулярное образование изатинов [2, 3] или межмолекулярное образование амидов [4] или имидов [5].



Ранее в нашей лаборатории было показано, что 2-метил-имидазол-5(4H)-оны с амидной функциональной группой могут быть окислены диоксидом селена с образованием циклического производного [5, 6]. В ходе дальнейшей работы выяснилось, что избыточное окисление оксидом селена с последующей циклизацией может происходить в случае и других гетероциклических систем, содержащих амидную функциональную группу. В настоящей работе мы демонстрируем, что такое окисление может быть проведено для самых разных производных 2-метилимидазола, содержащего в боковой цепи тот или иной амидный фрагмент (амидную группу или ацилированный амин).

Таким образом данное превращение открывает широкие возможности для получения циклических производных гетероциклических соединений.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90142»

Литература

1. Mlochowski, J.; Wójtowicz-Mlochowska, H. *Molecules*. 2015, 20, 10205.;
2. Liu, Y.; Chen, H.; Hu, X.; Zhou, W.; Deng, G. *Eur. J. Org. Chem.* 2013, 20, 4229.
3. Foley, C.; Shaw, A.; Hulme, C. *Org. Lett.* 2016, 18, 4904.
4. Meena, S.; Singh, R.; Vishwakarma, R.; Aga, M. A.; Jain, S. K. *Tetrahedron Lett.* 2016, 57(33), 3715.
5. Padala, A.; Mupparapu, N.; Singh, D.; Vishwakarma, R. A.; Ahmed, Q. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, 16, 3577.
6. Nadezhda S. Baleeva, Evgeniya A. Levina, Mikhail S. Baranov. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 2017, 53(8), 930–933.
7. Elvira R. Zaitseva, Alexander Yu. Smirnov, Ivan N. Myasnyanko, Anatolii I. Sokolov, Mikhail S. Baranov. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 2020, 56(1), 116–119.

Синтез фотостабилизаторов на основе циклоалкилацетофенонов в нано-каталитической системе

Нагиева М.В., Гейдарли Г.З.

Докторант

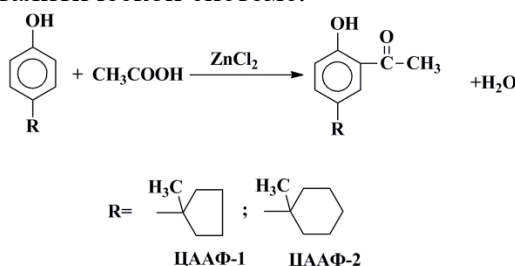
Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, г.Баку

e-mail: mehri.nagieva@mail.ru

Из литературных источников известно, что химические соединения, имеющие в составе ацето- и бензофеноновые фрагменты могут быть широко использованы как светостабилизаторы [1,2].

В представленной работе приводятся результаты реакций получения 2-гидрокси-5(метилциклоалкил)-ацетофенонов на основе реакций ацилирования *n*-(1-метилциклопентил)- и *n*-(1-метилциклогексил)-фенолов с уксусной кислотой в Zn-содержащей нано-каталитической системе, и испытание полученных соединений в качестве фотостабилизаторов к полистиролу.

Ниже приведена схема реакций ацилирования *n*-(1-метилциклоалкил)-фенолов уксусной кислотой нано-каталитической системе.



2-Гидрокси-5(1-метилциклоалкил)-ацетофеноны в количестве 0.5% были добавлены в полистирол и их стабилизирующее действие сравнивали с известными стабилизаторами. Исследованы изменения оптической плотности С=О, СН₃ и СН₂ групп в зависимости времени фотооблучения.

Образец	D _{1730 см⁻¹}	Образец	D _{1730 см⁻¹}	Образец	D _{1730 см⁻¹}
ПС	-	ЦААФ-1	0.090	ЦААФ-2	0.132
ПС+0.5 ч фотооблучения	-	ЦААФ-1+0.5 ч фотооблучения	0.087	ЦААФ-2+0.5 ч фотооблучения	0.131
ПС+1.0 ч фотооблучения	-	ЦААФ-1+1.0 ч фотооблучения	0.085	ЦААФ-2+1.0 ч фотооблучения	0.131
ПС+2.0 ч фотооблучения	0.027	ЦААФ-1+2.0 ч фотооблучения	0.085	ЦААФ-2+2.0 ч фотооблучения	0.131
ПС+4.0 ч фотооблучения	0.030	ЦААФ-1+4.0 ч фотооблучения	0.085	ЦААФ-2+4.0 ч фотооблучения	0.131
ПС+8.0 ч фотооблучения	0.035	ЦААФ-1+8.0 ч фотооблучения	0.085	ЦААФ-2+8.0 ч фотооблучения	0.131

В спектре полистирола наблюдается полоса при 1730 см⁻¹ относящаяся к карбонильной группе. В процессе фотооблучения полистирола без добавления стабилизатора пик при 1730 см⁻¹ растет с увеличением времени фотооблучения. После добавления предлагаемых нами фотостабилизаторов в течение 8-и часового фотооблучения ИК- спектры образцов практически не изменились. Таким образом, данные испытаний свидетельствуют о том, что полученные ацетофеноны могут быть использованы как фотостабилизаторы к полистиролу.

Литература

1. Покровская С.В., Корбут Е.Я. Инновационные идеи модернизации процесса алкилирования фенола с целью повышения качества алкилата // Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология, 2018, № 11, с. 101–107
2. Osiglio L., Romanelli G., Blanco M. Alcohol acetylation with acetic acid using borated zirconia as catalyst. // Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, vol. 316, No 1, pp.52–58.

Дизайн низкотоксичных супрамолекулярных систем для эффективного и безопасного применения ряда гербицидов

Назарова А.А., Стойков И.И.

Научный сотрудник

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

E-mail: anas7tasia@gmail.com

Для защиты сельскохозяйственных культур от вредителей или роста нежелательных сорняков на сельскохозяйственных полях в настоящее время широко применяются пестициды. Рассеивание пестицидов в окружающей среде, а также их поведение в значительной степени зависят от способа распространения и состава применяемого пестицида. Применение пестицидов в полевых условиях обычно сопровождается потерями, которые обусловлены их улетучиванием, деградацией и фотоллизом. Таким образом, основная часть применяемых пестицидов и удобрений не достигает сельскохозяйственных культур. В связи с этим в течение последних десятилетий актуальным является разработка таких форм гербицидов, которые сочетали бы в себе как безопасность для пользователя, так и сохраняли свои защитные свойства. Применение достижений супрамолекулярной химии и нанотехнологий в сельском хозяйстве – это одна из стремительно развивающихся концепций, позволяющих решить проблему продовольственной безопасности за счет сокращения используемых гербицидов, снижения потерь питательных веществ и повышения урожайности. Одним из существующих подходов является использование макроциклических соединений для доставки растительных гормонов, пестицидов и удобрений с целью обеспечения роста сельскохозяйственных культур.

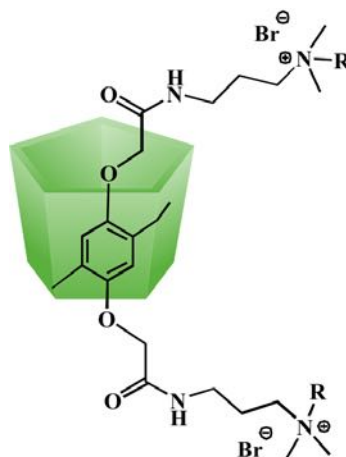


Рис. 1. Схематичное изображение пиллар[5]аренов, содержащих аминокислотные фрагменты.

Среди всего многообразия макроциклических соединений особое внимание в последнее десятилетие привлекает макроциклическая платформа, открытая в 2008 году учёными под руководством Т. Огоши и Т.-А. Ямагиши. Пиллар[5]арены как новый вид макроциклических молекул-«хозяев» стали одними из наиболее востребованных парациклофанов с момента их первого синтеза.

В рамках исследовательской работы был синтезирован ряд новых водорастворимых пиллар[5]аренов, содержащих аминокислотные и бетаиновые фрагменты. Структура полученных соединений подтверждена комплексом физических методов ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК спектроскопией, масс-спектрометрией (ESI), а состав – элементным анализом.

Работа выполнена за счет гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-723.2021.1.3) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2499.2020.3).

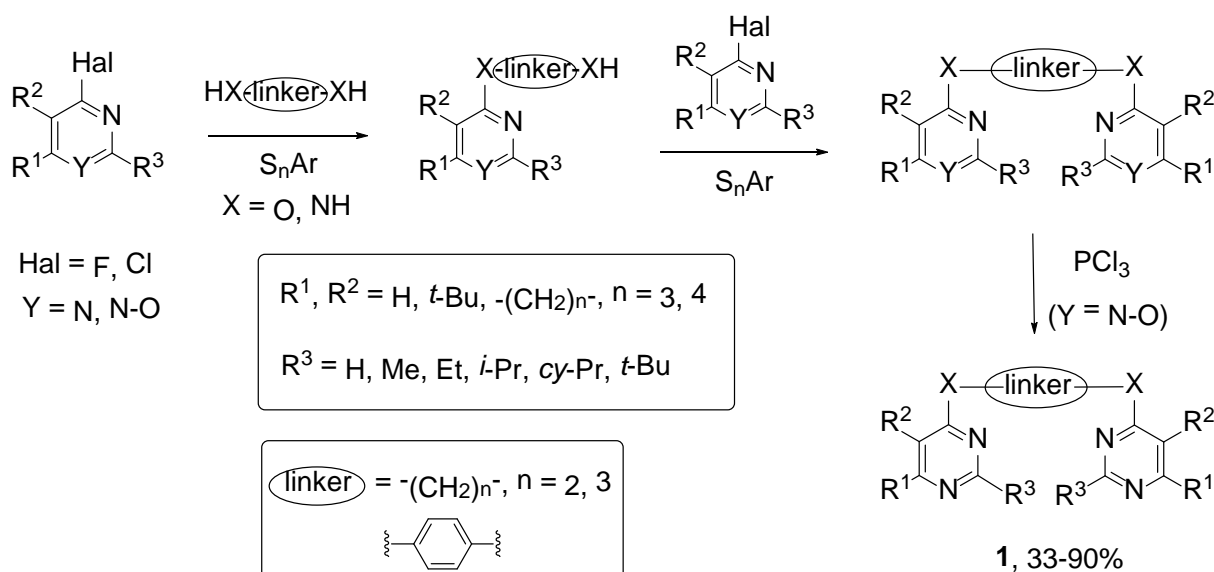
**Новые аллостерические модуляторы AMPA-рецептора на основе бис(пиримидина)****Назарова А.А.**

Аспирантка 4 г/о

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1-3, Москва, 119991, Россия**e-mail: anna.nazarova.msu@gmail.com*

В настоящее время AMPA-рецептор является перспективной мишенью для лечения различных нейродегенеративных заболеваний. Положительные аллостерические модуляторы AMPA-рецептора (ПАМ AMPA) могут обладать ноотропным и нейропротекторным действием, применяться при когнитивных нарушениях, в терапии болезней Альцгеймера или Паркинсона [1], в то время как отрицательные модуляторы могут быть использованы для лечения эпилепсии [2].

Нами были разработаны синтетические подходы к новым производным бис(пиримидинов) **1** с большим набором заместителей в гетероциклическом фрагменте.



Лиганды AMPA-рецептора

Для синтезированных соединений было изучено влияние на трансмембранные каинат-индуцированные токи в нейронах Пуркинье методом patch-clamp, было установлено, что производные пиримидинов проявляют модуляторную активность по отношению к AMPA-рецептору. Ряд гетероциклов, содержащих в качестве линкера фрагмент гидрохинона, показал положительный модулирующий эффект, для наиболее активного соединения наблюдалось увеличение каинат-индуцированных токов на 32% при концентрации вещества 0,01 нМ и на 70% - при концентрации 1 нМ. Кроме того, несколько соединений (X=NH) проявили отрицательную модуляторную активность в микромолярном диапазоне концентраций.

Работа поддержана грантом РФФ 17-15-01455.

Литература

[1] (a) Lauterborn, J.C.; Palmer, L.C.; Jia, Y.; Pham, D.T.; Hou, B.; Wang, W.; Trieu, B.H.; Cox, C.D.; Kantorovich, S.; Gall, C.M.; Lynch, G. *J. Neurosci.*, 2016, 36, 1636-1646; (b) Bloss, E.B.; Hunter, R.G.; Waters, E.M.; Munoz, C.; Bernard, K.; McEwen, B.S. *Exp. Neurol.*, 2008, 210, 109-117

[2] (a) Lavrov, M.I.; Grigor'ev, V.V.; Bachurin, S.O.; Palyulin, V.A.; Zefirov, N.S. *Dokl. Biochem. Biophys.* 2015, 464; (b) Lavrov, M.I.; Lapteva, V.L.; Grigor'ev, V.V.; Palyulin, V.A.; Bachurin, S.O.; Zefirov, N.S. *Pharm. Chem. J.*, 2012, 46, 92-95.





Синтез и изучение комплексообразующих и агрегационных свойств с катионами *d*-металлов новых деказамещенных тиапроизводных пиллар[5]арена, содержащих пиридиновые фрагменты

Назмутдинова В.А., Александрова Ю.И., Шурник Д.Н., Мостовая О.А., Стойков И.И.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: n-vika-art@mail.ru

На сегодняшний день полимеры на основе полифункциональной макроциклической платформы пиллар[n]арена находят свое применение в качестве новых материалов, включающих в себя плёнки, сенсоры, ионные каналы, датчики и т.д., благодаря уникальным свойствам пиллар[5]аренов как универсальных макроциклических лигандов. Модификация полимеров данного типа, сформированных за счет взаимодействия полифункционального макроциклического лиганда и катионов *d*-металлов, позволяет получать наноагрегаты с заранее заданными свойствами.

В данной работе были получены новые деказамещенные производные пиллар[5]арена, содержащие 2-, 4-тиапиридиновые и тиафенольные фрагменты. С помощью современных физических методов, таких как спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК спектроскопия, MALDI масс-спектрометрия, была доказана и охарактеризована структура полученных макроциклических соединений.

С помощью методов электронной спектроскопии поглощения в УФ и видимой области спектра, и флуоресцентной спектроскопии была изучена комплексообразующая способность полученных макроциклов с катионами *d*-металлов (Sr^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , Cu^+). Также были установлены количественные характеристики комплексообразования методом УФ титрования с использованием статистической модели BindFit. Образование устойчивых комплексов наблюдалось только в случае макроцикла **1** с фрагментами 4-тиапиридина и катионов Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , Cu^+ . Наиболее высокие значения констант ассоциации комплексов соответствовали агрегатам пиллар[5]арена **1**, замещенного фрагментами 4-тиапиридина, с катионами Pd^{2+} , Cu^+ . Методом динамического светорассеяния было подтверждено образование нанометровых агрегатов (72 нм, PDI=0.056) только в случае комплекса между пиллар[5]ареном, содержащим фрагменты пара-тиапиридина, и катионам $\text{Cu}(\text{I})$. Также дополнительно наблюдали флуоресценцию при формировании наноагрегатов макроцикла **1** только в присутствии катионов $\text{Cu}(\text{I})$ со свойствами AIE (aggregation-induced emission).

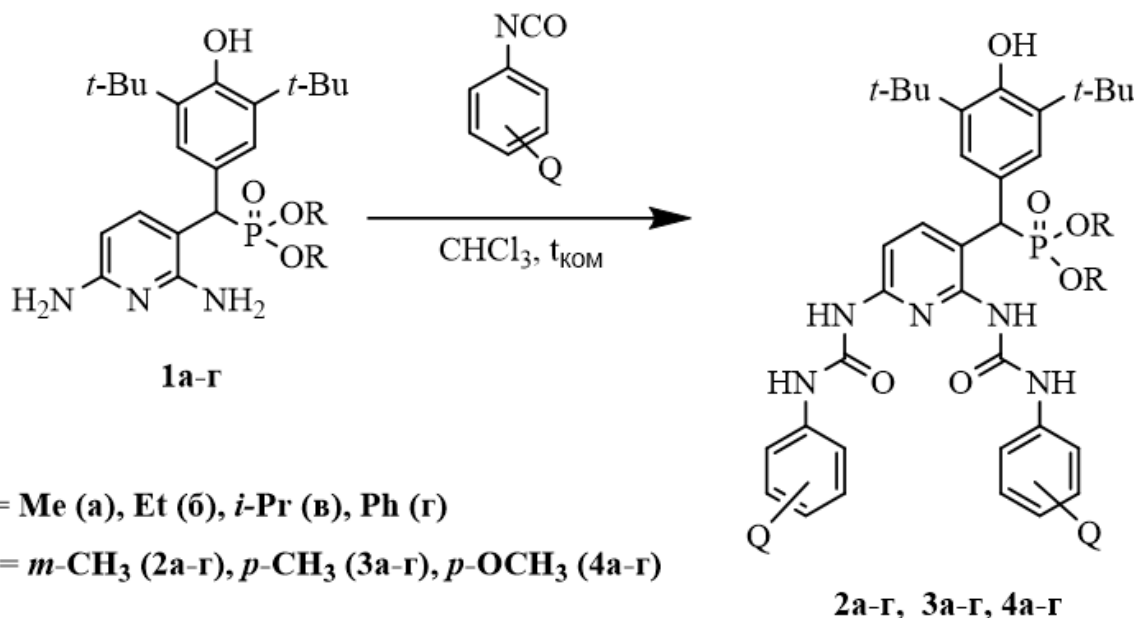
Таким образом, были синтезированы новые производные пиллар[5]арена, содержащие тиапиридиновые и тиафенольные фрагменты, изучены их агрегационные и комплексообразующие свойства по отношению к катионам *d*-металлов. А также показана флуоресценция наноагрегатов (AIE) с катионами $\text{Cu}(\text{I})$, что можно использовать в разработке и создании новых наноматериалов с потенциальными сенсорными свойствами

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-00161.



**Реакции С-арилфосфорилированных производных 2,6-диаминопиридина с изоцианатами*****Нгуен Хоанг Бао Чан*^{1,2}, *Нгуен Тхи Тху*^{1,2}***студент*¹ *ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН;*² *ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».**E-mail: nhbtran1912@gmail.com*

Мочевина и ее производные являются одними из старейших классов биологически активных соединений, широко используемых в качестве противоинфекционных агентов. Некоторыми из важных фармакологических свойств, приписываемых мочевинам, являются противоинфекционные, противоопухолевые, противораковые средства, а также они используются для лечения различных метаболических заболеваний, включая диабет и гиперлипидемию. Ранее в работе Гибадуллиной Э. М. с соавторами [1] были синтезированы ряд производных 2,6-диаминопиридина, содержащих в ядре фосфорилированный пространственно-затрудненный фенольный фрагмент и изучена их *in vitro* цитотоксичность в отношении некоторых опухолевых и нормальных клеточных линий. Показано, что производные 2,6-диаминопиридина проявляют высокую активность в отношении опухолевых клеточных линий M-Hela, MCF₇ и низкую токсичность на нормальных клетках Chang liver. Реакции С-арилфосфорилированных производных 2,6-диаминопиридина с изоцианатами позволят получать на их основе новые соединения с высокой биологической активностью. Целью данной работы является синтез новых производных мочевины, содержащих в составе фосфорилированный пространственно-затрудненный фенольный фрагмент. В результате реакций производных 2,6-диаминопиридина **1а-г** с изоцианатами были получены новые соединения **2а-г**, **3а-г**, **4а-г** с высокими выходами.



Строение синтезированных соединений доказано методами ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрией (MALDI-TOF).

Научный руководитель: **Гибадуллина Э. М.**

Литература

1. E. Gibadullina, T. T. Nguyen, A. Strel'nik, A. Sapunova, A. Voloshina, I. Sudakov, A. Vyshtakalyuk, J. Voronina, M. Pudovik, A. Burilov New 2,6-diaminopyridines containing a sterically hindered benzylphosphonate moiety in the aromatic core as potential antioxidant and anti-cancer drugs // European Journal of Medicinal Chemistry. 2019, № 184. p. 1-11.





Фотоиндуцированное превращение новых конформационно закрепленных смешанных фосфониево-иодониевых илидов

Ненашев А.С., Доспехов Д.А.

Аспирант, 1 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

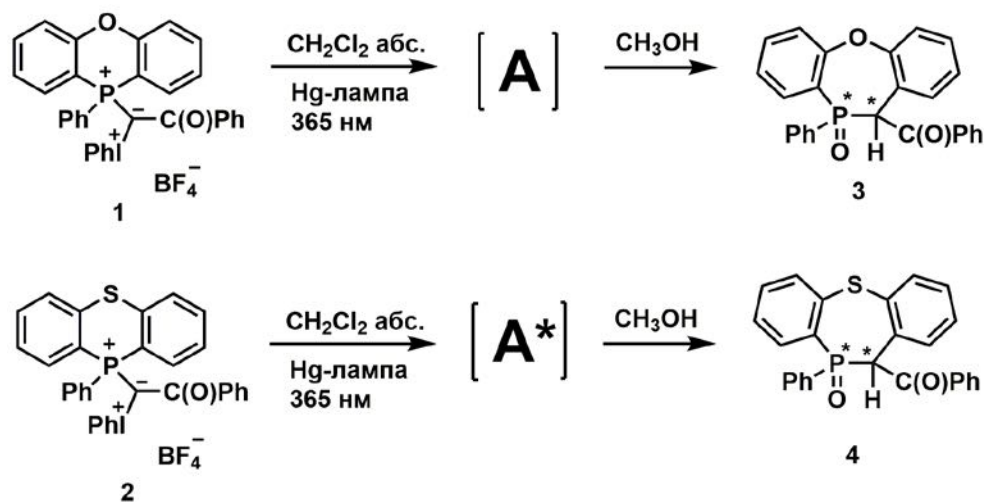
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: anton.nenashev@chemistry.msu.ru

Особенностью строения смешанных фосфониево-иодониевых илидов является лабильность связи С—I, с разрыва которой начинается большинство превращений, в которых участвует данный тип илидов. На ряде трифенилфосфониевых и гетарилзамещенных фосфониево-иодониевых илидов была показана их необычная деструкция в дихлорметане с образованием соответствующих фосфониевых солей [1].

Ранее мы показали возможность введения циклического феноксафосфониевого фрагмента в структуру илида, что открыло путь к новому классу конформационно закрепленных смешанных фосфониево-иодониевых илидов [2].

В рамках данной работы было изучено поведение новых Р,О- и Р,S-циклических илидов в дихлорметане. Было установлено, что данные илиды претерпевают серию превращений, протекающих с расширением цикла и приводящих к образованию соответствующих фосфиноксидов **3**, **4**. Мониторинг протекания реакции с помощью ЯМР-спектроскопии ^{31}P и данные ЯМР ^{19}F позволяют предположить, что в данной перегруппировке участвует BF_3 , источником которого является тетрафторборат-анион. Следует отметить, что фосфиноксид **3** выделен в виде смеси двух диастереомеров, о чем свидетельствуют данные ЯМР-спектроскопии.



Литература

1. I. I. Levina, O. N. Klimovich, D. S. Vinogradov, T. A. Podrugina, D. S. Bormotov, A. S. Kononikhin, O. V. Dement'eva, I. N. Senchikhin, E. N. Nikolaev, V. A. Kuzmin, T. D. Nekipelova, *J. Phys. Org. Chem.*, 2018, **31**, 3844.
2. А. С. Ненашев, Д. С. Виноградов, А. В. Миронов, Т. А. Подругина, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2020, **12**, 2333.



**Синтез и строение замещенных гексагидрохромен[2,3-d]пиримидин-4-онов****Никулин А.В., Скляр А.Е.**

Студент, 2 курс магистратуры

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени

Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия

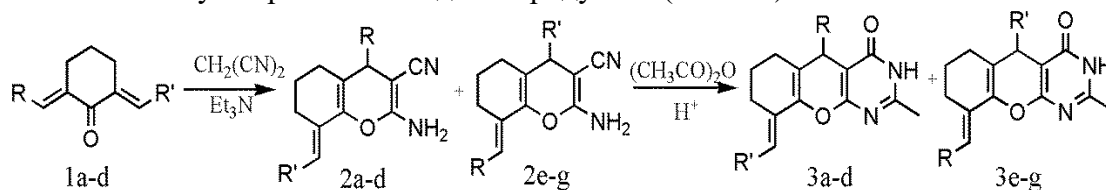
E-mail: aleksander.ni2013@yandex.ru

Гетероконденсированные системы, включающие хроменовый и пиримидиновый фрагменты, определяют их практическую значимость (фармацевтические препараты, красители, фотоактивные материалы и др.)

Универсальным подходом к получению соединений указанного типа является аннелирование пиримидинового цикла посредством взаимодействия 2-амино-4Н-пиран-3-карбонитрилов с уксусным ангидридом в условиях кислотного катализа.[1]

Нами впервые в этой реакции были использованы 2-амино-5,6,7,8-тетрагидрохромен-4Н-3-карбонитрилы, содержащие арильные и гетарильные заместители (Ph, 4-OMeC₆H₄, 3-NO₂C₆H₄, фуран-2-ил). Последние были получены нами конденсацией диеновых производных циклогексана с малодинитрилом в присутствии триэтиламина в виде смесей изомеров (2b-d, 2e-g). Мажорными во всех случаях являются региоизомеры 2b,e,d, формирующиеся при атаке С-нуклеофила со стороны наиболее электроноакцепторного терминального заместителя.

При действии уксусного ангидрида, как циклизующего реагента и растворителя, аминокроменкарбонитрилы 2a-g подвергаются кислотно-катализируемой гетероциклизации (H₂SO₄, для ацидофобных фурил-замещенных систем 2d,g – полифосфорная кислота) с образованием замещенных гексагидрохромен[2,3-d]пиримидин-4-онов 3a-g. Реакция протекает при кипячении реагентов в течение 10-15 минут с высокими суммарными выходами продуктов (89-95%)



a: R=R'=Ph; b: R=Ph, R'=4-OMeC₆H₄; c: R=Ph, R'=3-NO₂C₆H₄; d: R=4-OMeC₆H₄, R'=фуран-2-ил
e: R=Ph, R'=4-OMeC₆H₄; f: R=Ph, R'=3-NO₂C₆H₄; g: R=4-OMeC₆H₄, R'=фуран-2-ил

Состав и строение синтезированных веществ (лактамная форма) установлены на основе элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C спектров, двумерных корреляций HSQC, НМВС. По интегральной интенсивности метиновых протонов определено соотношение изомеров, которое полностью соответствует соотношению изомерных исходных аминокроменкарбонитрилов.

Маршрут образования хроменпиримидинов 3a-g можно представить схемой, предложенной для аналогично построенных систем, через первоначальное N-ацетилирование субстрата с последующей тандемной внутримолекулярной перегруппировкой Пиннера/Димрота. В пользу этой схемы свидетельствует преобразование полученного нами в чистом виде 2-ацетиламино-4,8-дифенил-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-хромен-3-карбонитрила в условиях реакции ((CH₃CO)₂O, H⁺) в ожидаемый продукт гетероциклизации 3a.

Полученные данные являются новым примером аннелирования пиримидинового цикла к замещенным 4Н-гидрохроменам, содержащим арил(гетарил)метиленовые фрагменты, создающие дополнительные возможности для их модификации.

Литература

1. Litvinov Y., Shestopalov A. Convenient selective synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidines // Russian Chemical Bulletin. 2008. 57. P.2223-2226.



Изучение влияния линкера в структуре лигандов ПСМА на их аффинность и получение флуоресцентных конъюгатов на их основе

Нименко Е.А., Успенская А.А., Мачулкин А.Э.

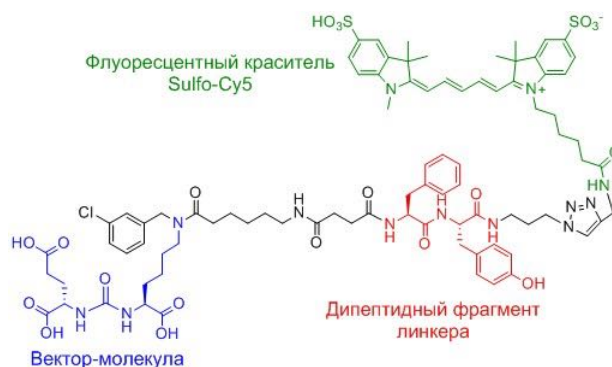
Студентка 6 курса

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nimenkoea@mail.ru

Наиболее перспективной белковой мишенью для адресной доставки препаратов в клетки рака предстательной железы является простатический специфический мембранный антиген (ПСМА). В настоящее время в качестве агентов для адресной доставки препаратов в клетки опухоли используются конъюгаты, состоящие из лиганда, который включает в себя вектор-молекулу, селективно связывающегося с ПСМА, и линкер, и диагностического или терапевтического препарата. Актуальной задачей в настоящее время является получение новых селективных ПСМА лигандов. Одним из перспективных фрагментов для варьирования структуры является линкер, и, в частности, его дипептидная составляющая из-за ее взаимодействия с гидрофобным сайтом активного центра белка [1].

В данной работе было синтезировано 10 новых лигандов ПСМА, содержащих аминокислоты фенилаланин и тирозин различной конфигурации во фрагменте линкера, а также была изучена их аффинность. В результате испытаний *in vitro* был отобран лиганд, показавший лучшую аффинность ($IC_{50} = 9 \pm 3$ нМ), что на порядок превосходит немодифицированный ингибитор на основе мочевины ($IC_{50} = 547 \pm 389$ нМ) и РМРА-2 ($IC_{50} = 80 \pm 24$ нМ) [2]. На его основе был получен конъюгат, содержащий флуоресцентную метку Sulfo-Cy5.



Испытания *in vitro* полученного конъюгата на различных клеточных линиях показали его селективность к ПСМА экспрессирующим культурам и низкую цитотоксичность. Также в ходе испытаний *in vivo* и *ex vivo* была показана высокая аккумуляция препарата в опухоли. Более того был измерен коэффициент распределения н-октанол-вода ($\log D = -1.2$), характеризующий липофильные свойства молекулы. Полученный конъюгат в перспективе может быть использован для проведения интраоперационной визуализации опухоли.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70089

Литература

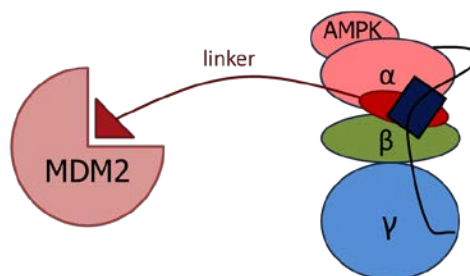
1. Uspenskaya A. et al., Influence of dipeptide linker configuration on the activity of PSMA ligands // *Mendeleev Communications*, 2020, №30, 756-759
2. Machulkin A.E. et al. Patent WO2021002771A1, Conjugate of fluorescent dye for the visualization of PSMA expressing cells, 2021

Дизайн химерных молекул, повышающих субстратную селективность АМФК**Новикова Д.С.,¹ Ворона С.В.¹***Научный сотрудник*¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), лаборатория молекулярной фармакологии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: dc.novikova@gmail.com*

АМФ-активируемая протеинкиназа (АМФК, англ. АМРК) является одним из ключевых ферментов человеческого организма, который отвечает за регуляцию многих метаболических и неметаболических процессов. Нарушения функционирования АМФК и АМФК-зависимых сигнальных каскадов наблюдаются при таких патологиях, как диабет, ожирение, рак. Воздействие на АМФК низкомолекулярными агентами с целью восстановления ее активности представляет собой терапевтическую стратегию и способ предотвращения развития осложнений, связанных с системными метаболическими расстройствами.

Основная трудность при использовании активаторов АМФК на практике заключается в множественности клеточных эффектов, обусловленных активацией АМФК. Это связано с тем, что АМФК присутствует в каждой клетке, где участвует в огромном количестве сигнальных путей. Для того, чтобы решить данную проблему, мы предложили использовать подход, основанный на сближении киназы и ее субстрата, аналогично тому, как это реализуется в рамках концепции PROTAC (англ. PROteolysis TArgeting Chimera) [1].

За основу для разработки химерных молекул были взяты исследованные нами активаторы АМФК серии 3-бензилиденноксидола [2], в качестве целевого эффекта – индукция апоптоза. Известно, что субстратом АМФК может выступать Е3-убиквитин лигаза MDM2. Фосфорилирование MDM2 носит проапоптотический характер, а наличие лигандов (ингибиторов) MDM2 делает возможным рациональную разработку химерных молекул.



В ходе исследования была создана виртуальная библиотека химерных молекул, сконструированных из предложенных активаторов АМФК, нескольких классов ингибиторов MDM2 и разных типов линкеров. Проведена оценка аффинности полученных молекул относительно обеих мишеней методом молекулярного докинга. Для наиболее перспективных структур были разработаны синтетические подходы, синтезированы первые химерные молекулы. Дальнейшие биологические испытания на клеточных моделях позволят оценить перспективность предложенного подхода.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ (СП-2008.2021.4).

Литература

1. Khan S., He Y., Zhang X., Yuan Y., Pu S., Kong Q., Zheng G., Zhou D. PROteolysis TArgeting Chimeras (PROTACs) as emerging anticancer therapeutics // *Oncogene*. 2020, №39(26). p. 4909–4924.
2. Novikova D.S., Grigoreva T.A., Gureev M.A., Ivanov G.S., Garabadzhiu A.V., Melino G., Barlev N.A., Tribulovich V.G. Activating effect of 3-benzylidene oxindoles on AMPK: from computer simulation to high-content screening // *ChemMedChem*. 2020, №15(24). p. 2521–2529.

Новые амиды 4-бензил-4Н-тиено[3,2-б]пиррол-5 карбоновой кислоты
Нуриахметова З.Ф.,¹ Журба Н.В.,² Султангулова З.А.,³ Миннибаева Э.М.³

Аспирант 4 года обучения

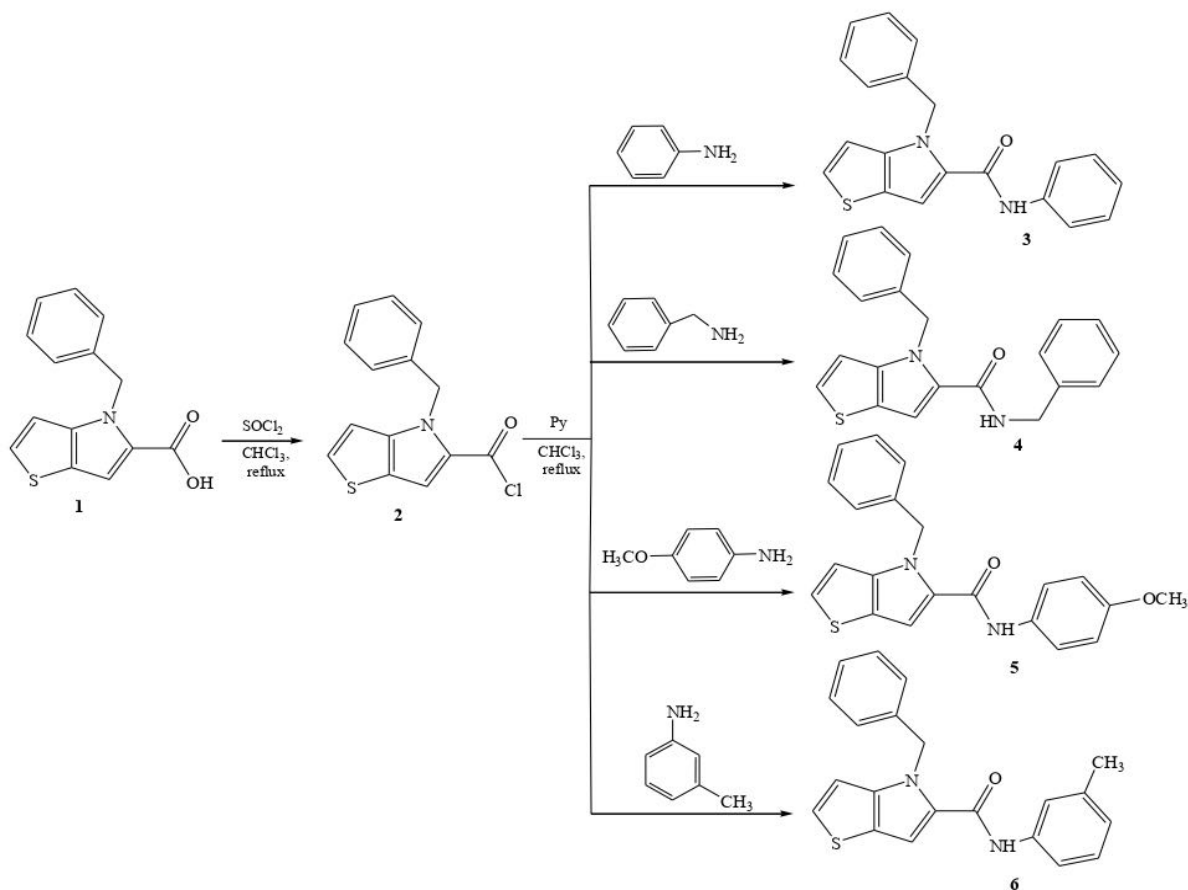
¹Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, Уфа, Россия

²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

³Башкирский государственный университет, инженерный факультет, Уфа, Россия

E-mail: zoyanuriahmetova@gmail.com

Гетероциклические производные, содержащие в своей структуре атомы S и N на протяжении многих десятилетий вызывают интерес исследователей, занятых поиском как новых биоактивных веществ, так и базисных матриц в синтезе π -сопряженных конденсированных систем для фотовольтаики. В качестве исходного для дальнейших модификаций в данной работе выбран метиловый эфир 4Н-тиено[3,2-б]пиррол-5 карбоновой кислоты **1** [1]. Для синтеза новых амидов из кислоты **1** был получен хлорангидрид **2**, который вводили в реакции с анилином, бензиламином, анизидином и м-толуидином с получением соответствующих амидов **3**, **4**, **5**, **6** с хорошими выходами.



Таким образом, в данной работе были получены новые карбоксамиды тиенопиррольного ряда, которые представляют интерес как промежуточные блоки для дальнейшей трансформации в синтезе фармакологически перспективных соединений.

Работа выполнена по теме №АААА-А20-120012090021-4 госзадания и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90113).

Литература

1. Торосян С.А., Нуриахметова З.Ф., Гималова Ф.А., Мифтахов М.С. // Журнал органической химии. 2020, Т.56. №10. С. 1624–1629.



Дизайн супрамолекулярных координационных соединений на основе (тия)каликс[4]аренов в кристаллической фазе

Овсянников А.С.,¹ Князева М.В.,¹ Соловьёва С.Е.,² Антипин И.С.²

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия

² Казанский (Приволжский) Федеральный Университет,
Казань, Россия

E-mail: osaalex2007@rambler.ru

Изучение мотивов молекулярного распознавания, управляющего процессами спонтанной самосборки супрамолекулярных структур, имеет больше значение с точки зрения разработки методов целенаправленного синтеза новых материалов, способных обладать функциональными свойствами в растворе и/или кристаллической фазе. Среди большого числа межмолекулярных взаимодействий координационные взаимодействия рассматриваются как одни из наиболее эффективных, которые позволяют, варьируя как природу так и геометрию молекулярных строительных блоков (предорганизованных органических лигандов), а также катионов металлов (металлокомплексов), настраивать структуру супрамолекулярных ансамблей, тем самым, управлять свойствами кристаллических материалов на их основе.

(Тиа)каликс[4]арены представляют собой универсальную молекулярную платформу для создания супрамолекулярных структур в кристаллической фазе. Будучи зафиксированной в одной из двух симметричных пространственных конфигураций (*конус* или *1,3-альтернат*), они могут участвовать в образовании либо дискретных координационных соединений кластерного типа, либо формировать координационные полимеры при взаимодействии с катионами металлов [1-4].

В данной работе будут представлены молекулы (тия)каликс[4]аренов в качестве строительных блоков и приведены примеры целенаправленного дизайна координационных супрамолекулярных систем на их основе в кристаллической фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-73-20035.

Литература

1. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Ferlay S., Coordination Polymers based on calixarene derivatives: Structures and properties / *CoordChemRev.*, 2017, 352, 51-186
2. Ovsyannikov A.S., Ferlay S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Kyritsakas N., Hosseini M. W., Molecular Tectonics: high dimensional coordination networks based on a methylenecarboxylate appended tetramercaptothiacalix[4]arene in 1,3-Alternate conformation / *CrystEngComm*, 2018, 20, 1130–1140
3. Ovsyannikov A.S., Khariushin I.V., Solovieva S. E., Antipin I. S., Komiya H., Marets N., Tanaka H., Ohmagari H., Hasegawa M., Zakrzewski J. J., Chorazy S., Kyritsakas N., Hosseini M. W., Ferlay S., Mixed Tb/Dy coordination ladders based on tetra(carboxymethyl)thiacalix[4]arene: a new avenue towards luminescent molecular nanomagnets / *RSC Adv.*, 2020, 10, 11755-11765
4. Kniazeva M.V., Ovsyannikov A.S., Islamov D.R., Samigullina A.I., Gubaidullin A.T., Dorovatovskii P.V., Solovieva S.E., Antipin I.S., Ferlay S., Nuclearity control in calix[4]arene-based zinc(II) coordination complexes / *CrystEngComm*, 2020, 22, 7693-7703.



Новые медные N-гетероциклические карбеновые комплексы на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в реакциях кросс-сочетания и азид-алкинового циклоприсоединения

Очереднюк Е.А.,¹ Гафиатуллин Б.Х.,¹ Султанова Э.Д.,¹ Бурилов В.А.,¹ Антипин И.С.^{1,2}

Студент, 4 курс специалитета

¹Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия.

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова-обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия.

ocherednuk@gmail.com

Реакции кросс-сочетания и азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) являются одними из эффективных методов получения различных сложных молекул, используемые в медицинской химии, химической биологии, материаловедении и полимерной науке. Данные реакции катализируются переходными металлами (Cu, Pt, Pd) и в современной органической химии создание катализаторов на их основе является первостепенной и важной задачей. Эту роль, в связывании и стабилизации металла, идеально выполняют N-гетероциклические карбены (NHC) на основе каликс[4]аренов и их тиа- аналогов. Помимо хелатных свойств, путём модификации молекулярной платформы возможно придание амфифильности макроциклу, и, как следствие, использовать его в качестве амфифила.

Нами были получены и использованы в реакциях кросс-сочетания и азид-алкинового циклоприсоединения 2 вида катализаторов: заранее полученный медный NHC комплекс и получаемый непосредственно в реакционной смеси, *in situ*.

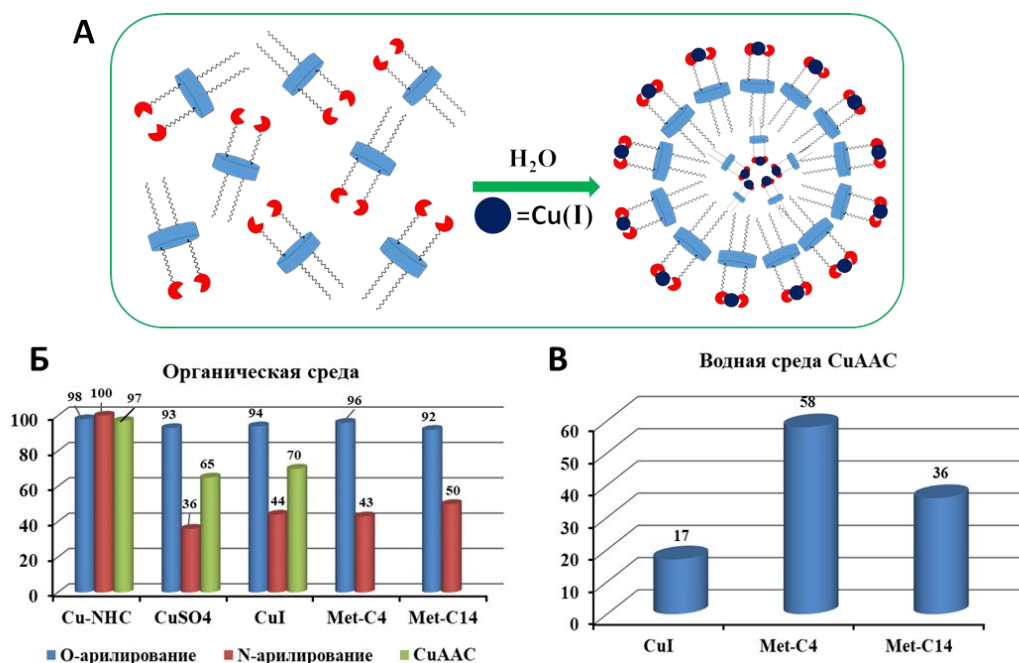


Рисунок 1. А) Образование каталитически активной мицеллярной системы *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена *in situ*; конверсия исходных реагентов Б) в реакциях N-, O-арилрования и CuAAC в органической среде и В) в CuAAC реакциях в водной среде в присутствии различных каталитических систем.

В ходе исследования каталитических свойств медных комплексов, нами была доказана их высокая эффективность как в органической, так и в водной среде в проводимых реакциях кросс-сочетания и азид-алкинового циклоприсоединения.

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

Новые лиганды асиалоггликопротеинового рецептора на основе стероидных гликоконъюгатов для адресной доставки лекарств в печень Павлей Ю.Р.,¹ Ямансаров Э.Ю.,¹ Белоглазкина Е.К.,¹ Зык Н.В.¹

Студент, 6 курс специалитета

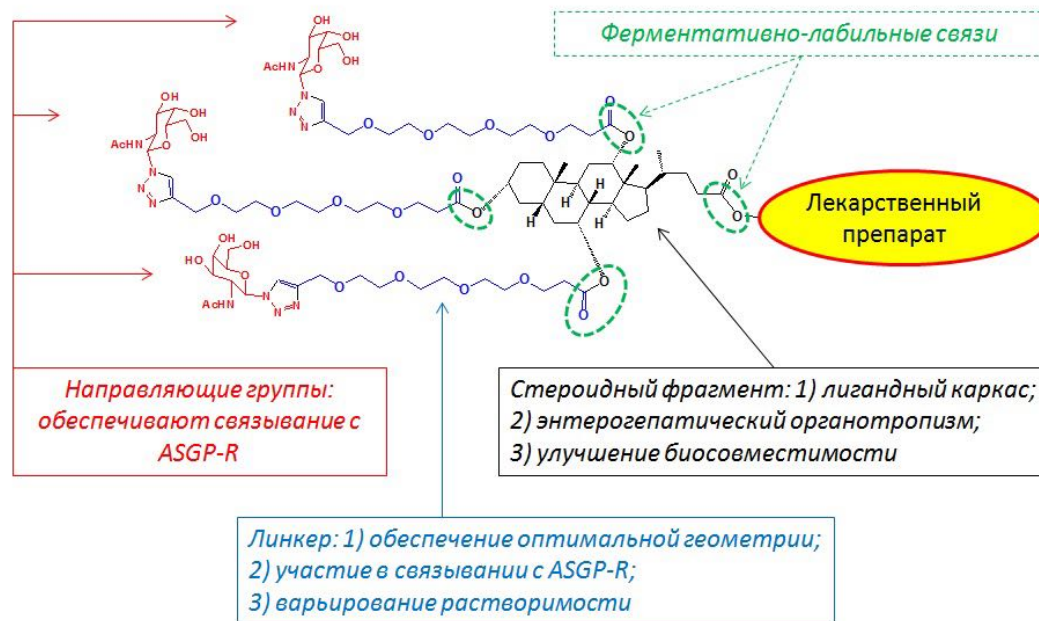
¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: yuri.pavley@gmail.com

На данный момент существует множество терапевтических агентов для лечения заболеваний печени, однако большинство из них характеризуются недостаточной эффективностью при обычных дозировках. Многообещающим подходом, способным решить эту проблему, является адресная доставка лекарств в гепатоциты [1]. Среди возможных мишеней для активного таргетинга лекарств в печень лидирующие позиции занимает асиалоггликопротеиновый рецептор (далее – ASGP-R), локализованный на поверхности гепатоцитов [2].

Перспективными прекурсорами для конструирования лигандов ASGP-R являются холевые кислоты (ХК) – природные соединения, секретируемые печенью млекопитающих. Привлекательность этих соединений обусловлена их биохимическими особенностями, среди которых наибольшее значение имеют энтерогепатический органотропизм и способность облегчать прохождение лекарств через липидный бислой биологических мембран [3]. Кроме того, структура холевых кислот способна обеспечить требуемую ориентацию направляющих групп лиганда – остатков N-ацетилгалактозамина, связывающихся с ASGP-R. Это обстоятельство служит предпосылкой для апробации ХК в качестве лигандного каркаса.

В настоящей работе получены новые лиганды ASGP-R с использованием реакций этерификации и азид-алкинового циклоприсоединения. Предполагается, что конечные конъюгаты будут обладать ключевым набором фармакологических и адресных свойств, необходимых для эффективного таргетинга терапевтических агентов в гепатоциты..



Литература

1. Devarajan P. Targeted drug delivery: concepts and design. – New York : Springer, 2015.
 2. Huang X. Well-defined multivalent ligands for hepatocytes targeting via asialoglycoprotein receptor // *Bioconjugate chemistry*, 2017, V. 28., PP. 283-295.
 3. Faustino C. Bile acids and bile acid derivatives: use in drug delivery systems and as therapeutic agents // *Expert opinion on drug delivery*, 2016.
- Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-1450.2021.1.3).



Окисление интернальных алкинов в присутствии нитрозилсерной кислоты:

Синтез вициальных дикетонов

Павлов А.И., Ремшина О.Ю., Мосейчева А.А.

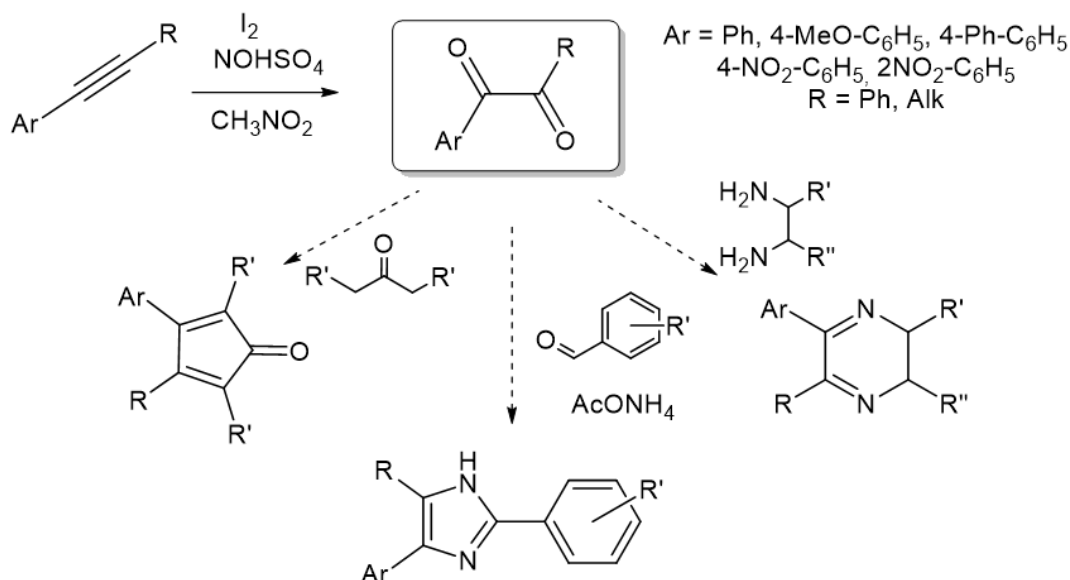
Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: someonexv.ay@gmail.com

Вициальные дикетоны составляют важный класс органических соединений и используются в синтезе конденсированных циклических систем, гетероциклических соединений [1, 2, 3], применяются в качестве инициаторов фотополимеризации или мономеров для получения термостабильных полифенилхиноксалинов [4], а также как соединения, проявляющие биологическую активность.

Одним из подходов к синтезу вициальных дикетонов является окисление интернальных алкинов. В настоящей работе предложены новые условия для получения этих соединений окислением арилалкинов в системе иод/нитрозилсерная кислота. Выходы дикетонов в оптимизированных условиях реакции составляют 50-90%. Простота эксперимента, доступность реагентов, а также хорошие выходы, сравнимые с литературными аналогами, делают эту реакцию высококонкурентоспособной по сравнению с другими методами получения дикетонов путем окисления тройной связи.



Исходные арилалкины получали реакцией Соногаширы из соответствующих иодпроизводных и терминальных алкинов.

Литература

1. Pramanik, A., Roy, R., Khan, S., Ghatak, A., Bhar, S. Eco-friendly synthesis of 2-aryl-1-arylmethyl-1H-benzimidazoles using alumina-sulfuric acid as a heterogeneous reusable catalyst // *Tetrahedron Letters*. 2014, №55(10), p. 1771–1777.
2. Harrity, J. P., Moore, J. E., York, M. A Metal-Free Cycloaddition Approach to Highly Substituted Aromatic Boronic Esters. *Synlett*.2005, №5, p. 0860–0862.
3. Kalhor, M., Zarnegar, Z. Fe₃O₄/SO₃Hzeolite-Y as a novel multi-functional and magnetic nanocatalyst for clean and soft synthesis of imidazole and perimidine derivatives // *RSC Advances*.2019, №9(34), p. 19333–19346.
4. Filimonov, V. D., Yusubov, M. S., Chi, K. W. Oxidative methods in the synthesis of vicinal di- and poly-carbonyl compounds // *UspekhiKhimii*.1998, №67(9), p. 823-826.





Синтез и биологическая активность новых сульфонатных фосфатаинов
Паденко А.В.,¹ Нафикова А.В.,¹ Романов С.Р.,¹ Бахтиярова Ю.В.,¹ Шулаева М.П.,²
Поздеев О.К.,² Галкина И.В.,¹ Галкин В.И.¹

Студент, 2 курс специалитета

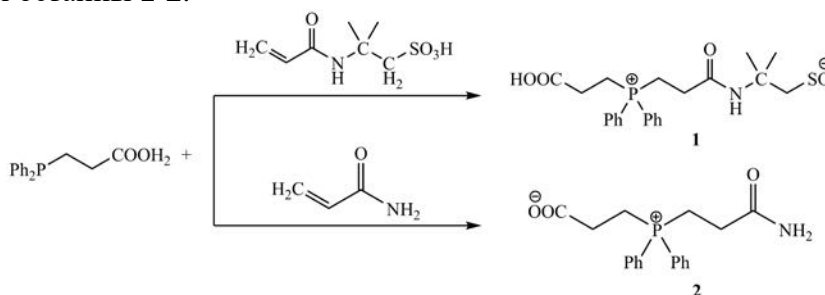
¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,

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

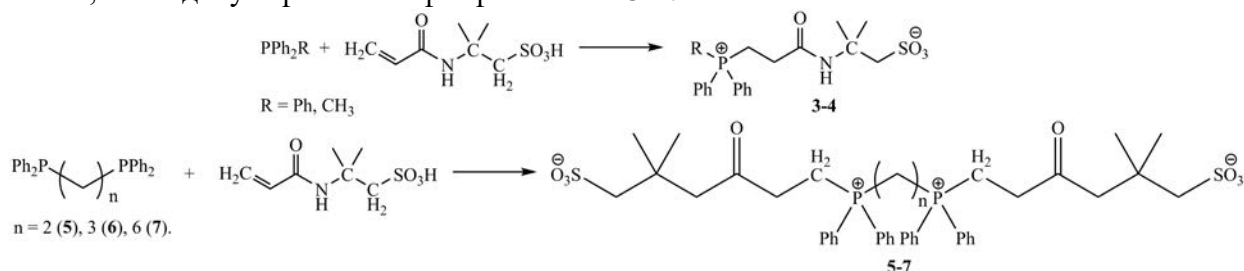
²Казанская государственная медицинская академия, Казань, Россия

E-mail: alyonushka.2017@mail.ru

Четвертичные фосфониевые соли и карбоксилатные фосфатаины имеют широкий спектр биологической активности. Известно, что данные структуры обладают противобактериальными, противогрибковыми и антипаразитарными свойствами. Ранее в нашей группе были проведены исследования реакций 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты с непредельными амидами [1]. В результате были получены сульфонатный и карбоксилатный бетаины **1-2**.



На следующем этапе было решено изучить возможность синтеза сульфонатных фосфатаинов на основе третичных фосфинов иной структуры. Были синтезированы как моно-, так и дисульфонатные фосфатаины **3-7**.



Были проведены микробиологические исследования сульфонатных бетаинов.

Таблица 1. Зоны задержки роста соединений **3-7** (C=10 mg/mL).

Номер соединения	Величина зоны задержки роста, d (мм)				
	<i>E. coli</i>	<i>B.cereus</i>	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
3	7	-	8	7	12
4	8	-	8	7	Нет роста
5	7	-	8	7	10
6	8	9	8	7	12
7	8	-	7	7	13

По данным таблицы 1 можно сделать вывод, что соединение **4** проявило высокую селективную активность в отношении дрожжеподобного грибка *Candida albicans*. Рост патогенного микроорганизма отсутствовал спустя 48 часов термостатирования.

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (номер проекта 0671-2020-0063).

Литература

1. Бахтиярова Ю.В., Морозов М.В., Романов С.Р., Миннуллин Р.Р., Шулаева М.П., Поздеев О.К., Галкина И.В., Галкин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69 (8). С. 1569-1572.





Окислительное сульфонилирование активированной двойной связи сульфинатами натрия

Паршин В.Д.^{1,2}, Мулина О.М.²

Студент, 5 курс специалитета

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

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: vadim.230798@yandex.ru

За последние десятилетия реакции кросс-сочетания, катализируемые солями переходных металлов, стали одними из самых мощных инструментов в органическом синтезе для получения связей С-С и С-Нет. Логическим продолжением развития реакций такого типа является повышение интереса к методам окислительного кросс-сочетания. Такие методы не требуют предварительной функционализации исходных соединений и, как следствие, являются экологически и экономически выгодными [1].

Среди этих процессов большой интерес вызывают реакции окислительного сульфонилирования как эффективная и безвредная альтернатива существующим методам синтеза большого количества органических соединений, содержащих SO₂ фрагмент, которые широко используются в органической и медицинской химии [2].

Окислительное сульфонилирование алкенов сульфонилгидразидами или сульфинатами натрия в большинстве случаев протекает с образованием винилсульфонов, аллилсульфонов, β-гидрокисульфонов или β- и γ-кетосульфонов. Строение продуктов окислительного сочетания алкенов с сульфонилгидразидами или сульфинатами натрия зависит от структур исходных соединений, а также от окислительных систем, применяемых в этих реакциях. Наиболее часто используемыми окислителями в реакциях сочетания алкенов с сульфонилгидразидами или сульфинатами натрия являются соли переходных металлов, I₂, K₂S₂O₈ и TBAI/TBHP.

В ходе наших исследований удалось обнаружить процесс окислительного сульфонилирования соединений **1**, содержащих активированную двойную связь, сульфинатами натрия **2** при использовании одноэлектронного окислителя (Схема 1).

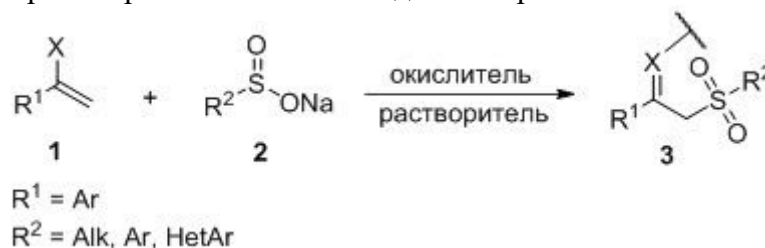


Схема 1.

Было исследовано влияние соотношения исходных реагентов, количества окислителя, типа растворителя и времени реакции на выход продукта **3**. В оптимизированных условиях был получен широкий ряд соединений с выходами от умеренных до высоких.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-70109).

Литература

1. Krylov I.B., Vil V.A., Terent'ev A.O. Cross-dehydrogenative coupling for the intermolecular C–O bond formation // Beilstein J. Org. Chem. 2015, №11. p. 92-146.
2. Zhu Y.I., Stiller M.J. Dapsone and sulfones in dermatology: Overview and update // J. Am. Acad. Dermatol. 2001, №45. p. 420–434.



Синтез макроциклических диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Петров В.С., Лемпорт П.С., Ненайденко В.Г.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

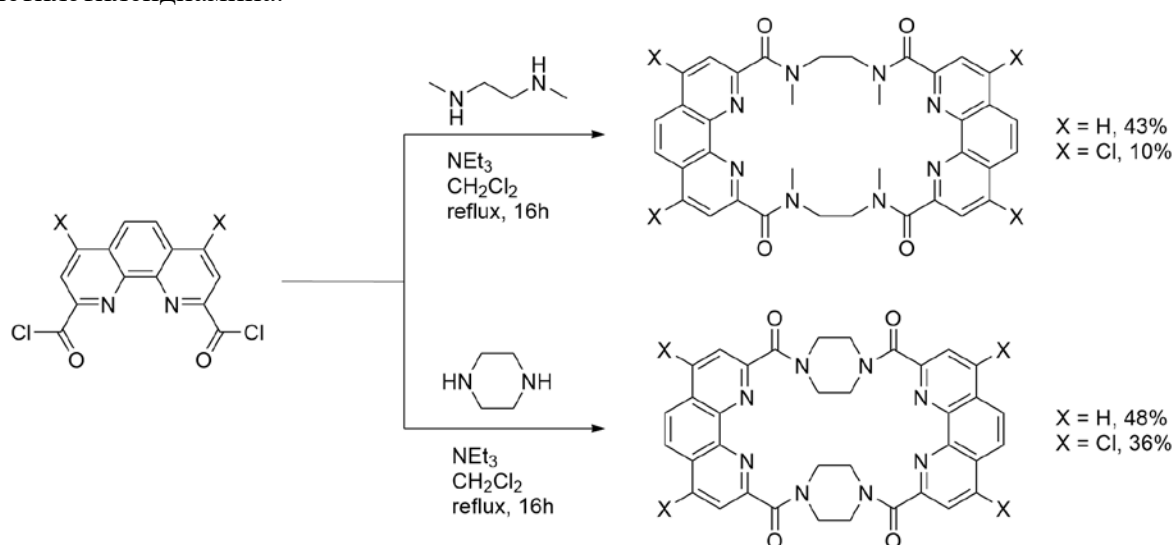
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vs.petrov25@gmail.com

Среди азотсодержащих строительных блоков 1,10-фенантролин является одним из наиболее востребованных звеньев для построения макроциклических молекул. Такое повышенное внимание обусловлено ценными свойствами, которые фенантролиновый фрагмент привносит в макроциклическую структуру. Например, на основе этого гетероциклического ядра разрабатываются новые флуоресцентные хемосенсоры для различных ионов металлов [1].

В то же время диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являются перспективными экстрагентами при переработке и утилизации отработавшего ядерного топлива. Ранее в нашей лаборатории была синтезирована серия диамидов 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с целью изучения их экстракционных свойств относительно f-элементов. Наилучшие результаты в этом ряду показал диамид на основе пирролидина [2]. Это побудило нас синтезировать более конформационно жесткие представители данного класса.

В настоящей работе представлен синтез 24-членных макроциклических амидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и их 4,7-дихлорзамещенных аналогов на основе соответствующих дихлорангидридов и двух диаминов: пиперазина и N,N'-диметилэтилендиамина.



Строение полученных соединений подтверждено современными физико-химическими методами, в том числе ЯМР, ИК, HRMS и MALDI. Планируется изучение координационных и экстракционных свойств полученных макроциклических диамидов по отношению к различным f-элементам.

Литература

1. Casula A., Nairi V., Fernández-Moreira V., Laguna A., Lippolis V., Garau A., Gimeno M. C. Re(I) derivatives functionalised with thioether crowns containing the 1,10-phenanthroline subunit as a new class of chemosensors // *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18506–18517.
2. Lemport P. S., Matveev P. I., Yatsenko A. V., Evsiunina M. V., Petrov V. S., Tarasevich B. N., Roznyatovsky V. A., Dorovatovskii P. V., Khrustalev V. N., Zhokhov S. S., Solov'ev V. P., Aslanov L. A., Petrov V. G., Kalmykov S. N., Nenaidenko V. G., Ustyuniuk Y. A. The impact of alicyclic substituents on the extraction ability of new family of 1,10-phenanthroline-2,9-diamides // *RSC Adv.* **2020**, *10*, 26022–26033.

Синтез 3-тиенил-замещенных аналогов фталоцианинов с расширенной п-системой

Петухова А.А., Дубинина Т.В.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

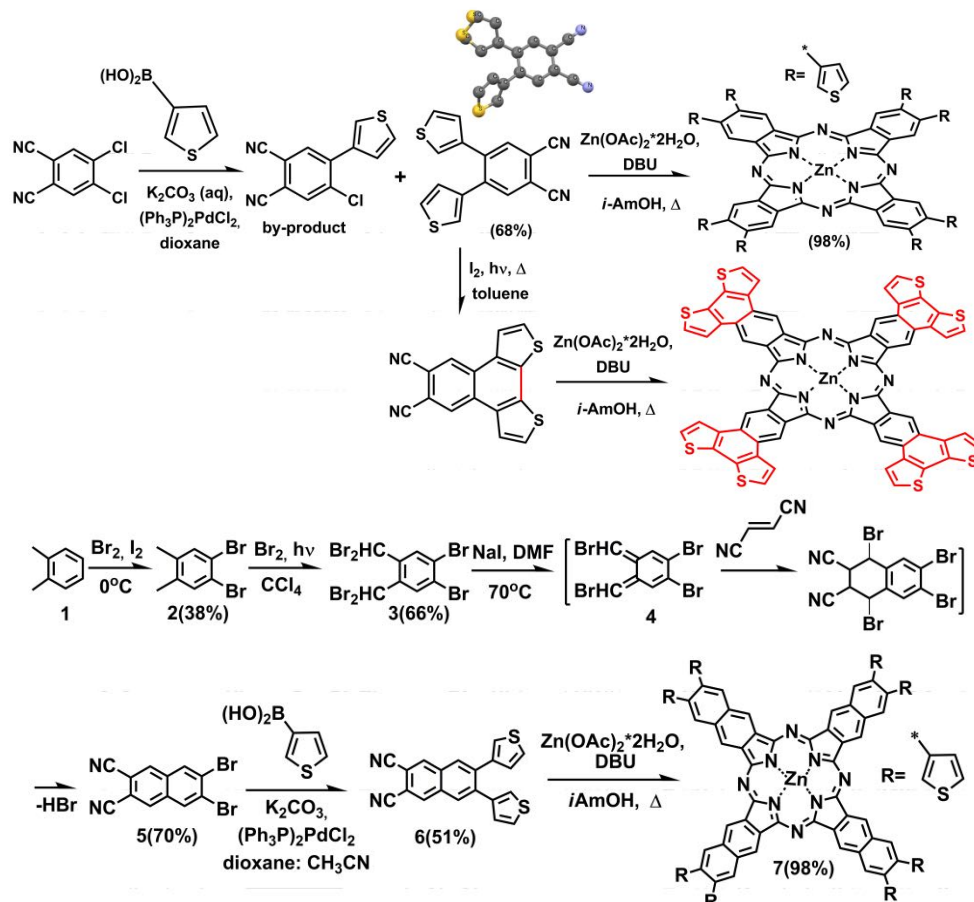
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: arisha.petukhova@mail.ru

Фталоцианины структурно родственны природным порфиринам (гем, хлорофилл). В отличие от порфиринов фталоцианины обладают высокой термо- и фотохимической стабильностью, высокой интенсивностью максимумов поглощения в видимом диапазоне. Аналоги фталоцианинов с расширенной п-системой поглощают в ближней ИК области и могут образовывать 2D металлорганические материалы за счёт плоской ароматической п-системы. Это делает их перспективными для органических фотоэлементов. Целью данной работы являлось получение новых аналогов фталоцианинов с расширенной п-системой, содержащих тиенильные группы. Исходя из 4,5-дихлор-фталонитрила по реакции Сузуки получен *бис*(3-тиенил)замещенный *о*-фталонитрил, строение которого подтверждено данными РСА. Кроме того выделен побочный продукт моно-замещения. На основе дизамещенного нитрила получен фталоцианиновый комплекс. Под действием света в присутствии йода *бис*(3-тиенил)-замещенный фталонитрил способен регоселективно вступать в реакцию Шолля с образованием бензодитиофен аннелированного фталоцианина. При проведении реакции в присутствии кислоты Льюиса (AlCl_3) происходит образование олиго/полимеров.

Кроме того, для сравнения оптических свойств, исходя из *о*-ксилола в 5 стадий получен *бис*(3-тиенил)-замещенный нафталоцианин цинка.

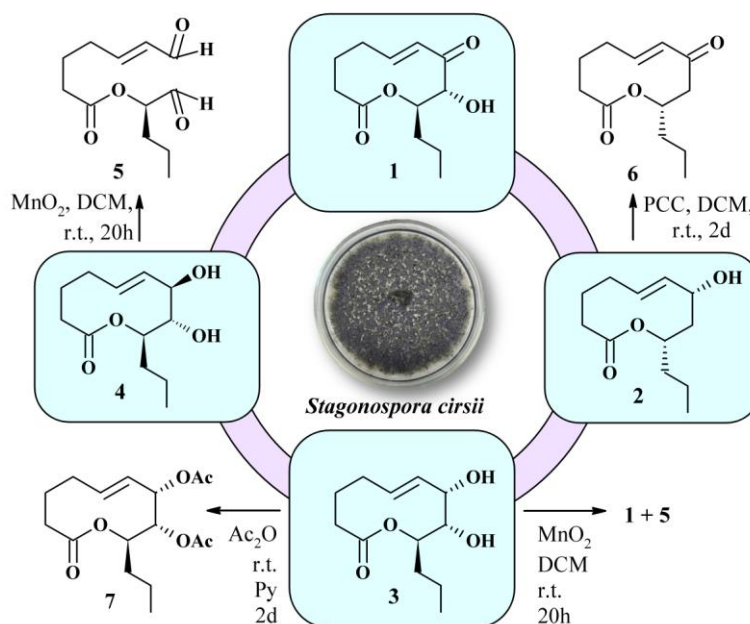
Показано, что основной максимум поглощения полученных соединений смещается в длинноволновую область в ряду фталоцианин<бензодитиофен аннелированный фталоцианин<2,3-нафталоцианин. С использованием атомно-силовой микроскопии показано изменение морфологии тонких плёнок за счёт расширения п-системы.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-00099.

**Полусинтетические ноненолиды на основе мажорных метаболитов*****Stagonospora cirsii* и их фитотоксическая активность****Пиндюрина А.А.,¹ Далинова А.А.², Дубовик В.Р.²***Студентка, 4 курс бакалавриата*¹*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург, Россия*²*Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, г. Санкт-Петербург, г. Пушкин, Россия**E-mail: anyaway45@gmail.com*

Ноненолиды продуцируемые микромицетами представляют собой ценный источник биологически активных веществ для разработки новых пестицидов. Представители этого обширного семейства вторичных метаболитов грибов имеют достаточно простую структуру и при этом обладают широким спектром биологической активности [1]. Фитопатогенный гриб *Stagonospora cirsii* S-47 является «биофабрикой» по производству ноненолидов [2]. Наиболее биотехнологически доступными из них являются стагонолид А (1), стагонолид К (2), гербарумин I (3) и стагонолид J (4). Для изучения взаимосвязи структура-активность в пределах этого семейства возможно расширить библиотеку тестируемых ноненолидов при помощи полусинтетических соединений. Для этой цели с выходами 20-97% осуществлен синтез производных (5-7) и оценка их фитотоксической активности.



Ациклический дикарбонильный эфир (5) получен при разработке метода получения полусинтетического стагонолида А (1) из лактонов (3) и (4). При этом стагонолид J (4) в отличие от своего диастереомера (3) окисляется окисью марганца исключительно по направлению разрыва С-С связи. Строение полученных веществ подтверждено с помощью ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Их фитотоксическую активность оценивали на надколотых листовых дисках осота полевого в концентрации 2 мг/мл. В отличие от производных (5) и (7), соединение (6) продемонстрировало высокую активность на уровне известного фитотоксина *S.cirsii* стагонолида А (1).

Литература

1. Sun P., Lu S., V. Ree, T., Krohn K., Li, L., Zhang W. // *Current Medicinal Chemistry*. 2012. V. 19(20). P. 3417–3455.
2. Dalinova A.A., Dubovik V.R., Chisty L.S., Kochura D.M., Ivanov A.Y., Smirnov S.N., Petrova M.O., Zolotarev A.A., Evidente A., Berestetskiy A.O. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019. V. 67. P. 13040–13050.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-74-00093



Получение нового биологическиактивного материала на основе ди- и тридiazепинопорфиразинов магния

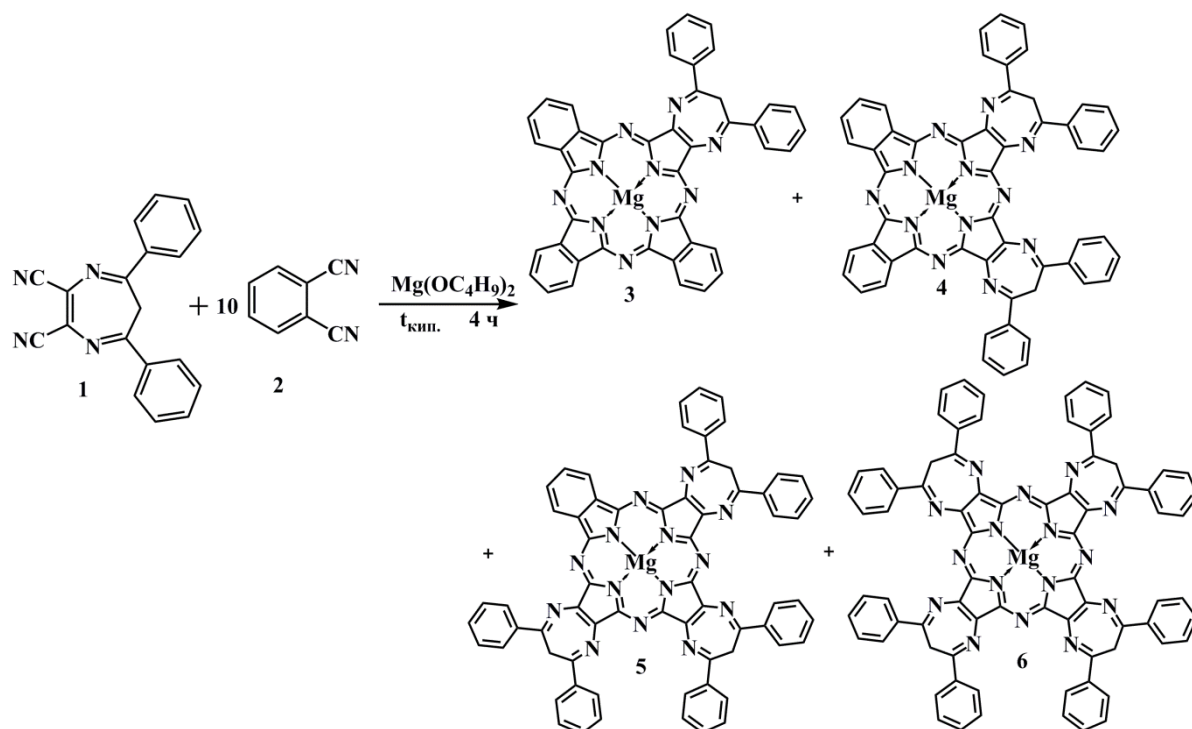
Е.С. Пичужкин, А.С. Малясова

Студент, 1 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: bubnalla@yandex.ru

Методом темплатной соконденсации 2,3-дициано-5,6-дифенил-1,4-дiazепина **1** с десятикратным избытком фталонитрила **2** в бутаноле в присутствии соответствующего алкоголята магния была получена смесь, состоящая из Mg(II)-фталоцианина и пяти возможных Mg(II) моно-, ди-, три- и тетрадiazепинопорфиразинов **3-6** [1]. Полученную смесь дiazепинопорфиразинов разделяли методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 , в качестве элюента использовали смесь хлороформ-метанол.



Моно- [1] и тетрадiazепинопорфиразины [2] магния (II) были выделены ранее. Нами же впервые были получены ди- и тридiazепинопорфиразины магния (II). Полученные соединения **4** и **5** идентифицированы методами ЭСП, ИК- и 1H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и данными элементного анализа.

Отличительной особенностью этих соединений является сильное влияние растворителей на их спектральные свойства. В зависимости от числа дiazепиновых колец данные макроциклы проявляют различные физико-химические свойства. Нами изучено состояние синтезированных макроциклов в протонно-акцепторных и протонно-донорных средах.

Литература

1. Donzello, M-P. et al. Synthesis and Spectroscopic Properties of Low-Symmetry Tribenzoporphyrazines with Annulated 6H-1,4-Diazepine Ring // Australian Journal of Chemistry. 2008. №61. p. 262–272.
2. Baum, S. M. et al. Synthesis and reactions of aminoporphyrazines with annulated five- and seven-membered rings // The Journal of organic chemistry. 2003. №68(5). – p. 1665-1670.



**Взаимодействие донорно-акцепторных циклопропанов с аминами:
синтез производных карбамоилциклопропанов, 2-аминофуранов,
 γ -пирролидонов, γ -аминомасляной кислоты и тетрагидробенз[*b*]азепинов**

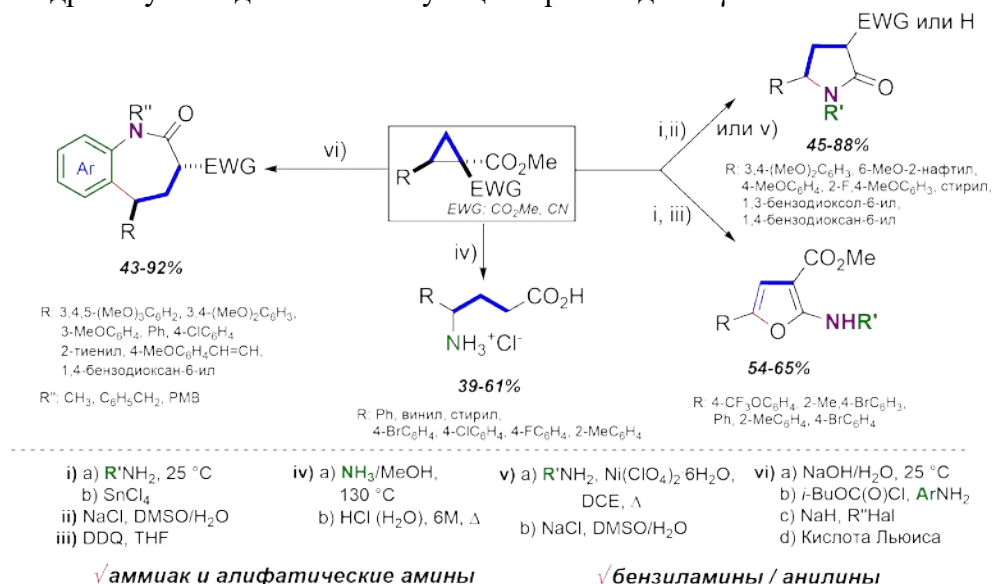
Плодухин А.Ю., Вартанова А.Е., Трушков И.В., Иванова О.А.

студент 5 курса, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ploduhin.a@gmail.com

Реакции донорно-акцепторных (ДА) циклопропанов с аза-нуклеофилами являются важным инструментом в поиске простых путей синтеза азагетероциклов, в том числе биологически значимых соединений [1,2]. В данной работе изучалось взаимодействие ДА циклопропанов с аммиаком и широким спектром первичных аминов: простейшими аминами, бензиламинами и анилинами. В результате этих исследований была предложена дивергентная схема синтеза различных классов соединений: производных карбамоилциклопропанов, 2-аминофуранов, γ -пирролидонов, γ -аминомасляной кислоты и тетрагидробенз[*b*]азепинов.

Было показано, что взаимодействие ДА циклопропанов с аммиаком и низшими аминами в мягких условиях протекает без раскрытия малого цикла и приводит к амидированию сложноэфирной группы, находящейся в *транс*-положении к донорному заместителю. Такие амиды легко подвергаются расширению цикла с образованием, в зависимости от строения ароматического заместителя, 2-пирролидонов или производных 2-амино-4,5-дигидрофурана. Последние могут быть окислены до соответствующих фуранов DDQ в ТГФ. В то же время в более жестких условиях (130 °C) взаимодействие ДА циклопропанов с низшими аминами приводит к получению 2-оксопирролидин-3-карбоксамидов, которые при кипячении с разбавленной соляной кислотой гидролизуются до соответствующих производных γ -аминомасляной кислоты.



При использовании менее нуклеофильных анилинов или бензиламинов атака амина по сложноэфирной группе не протекает. Однако активация процесса кислотами Льюиса в обоих случаях позволяет напрямую получить соответствующие *N*-арил(бензил)пирролидин-2-оны. Наконец, гидролиз сложноэфирной группы и амидирование карбоксильной функции анилинами позволяет получить *N*-арил-*NH*-амиды с хорошими выходами. Кислотно-иницируемая изомеризация таких субстратов также приводит к соответствующим 2-оксопирролидинам. Алкилирование атома азота амидной группы и изомеризация *N*-алкил-*N*-ариламидов открывает путь к труднодоступным тетрагидробенз[*b*]азепинам.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20095.

- Singh P., Varshnaya R. K., Dey R., Banerjee P. *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, 362, 1447.
- Andreev, I. A., Ratmanova, N. K., Augustin, A. U., Ivanova, O. A., Levina, I. I., Werz, D. B., Trushkov, I. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 10.1002/anie.202016593



Новые функционализированные пиразинопорфирины для разработки гетерогенных фотокатализаторов на основе МОКП UiO-66 и UiO-67

Поливановская Д.А.,¹ Бирин К.П.¹

Младший научный сотрудник

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

E-mail: dpolivanovskaya@mail.ru

Порфирины и их аналоги за счёт широкой полиароматической системы обладают уникальными фотофизическими характеристиками, в том числе способностью к генерации активных форм кислорода. В связи с этим порфирины являются привлекательной платформой для конструирования гетерогенных фотокатализаторов реакций окисления органических субстратов. Возможность введения различных функциональных групп на периферию этих тетрапиррольных макроциклов позволяет осуществлять их иммобилизацию на поверхности твердых инертных подложек.

Для получения пиразин-аннелированных порфиринов, содержащих якорные группы, был использован подход, предполагающий восстановление 2-амино-3-нитропорфирина с последующей конденсацией 2,3-диаминопорфирина с *para*-замещённым бензальдегидом [1] (Схема 1).

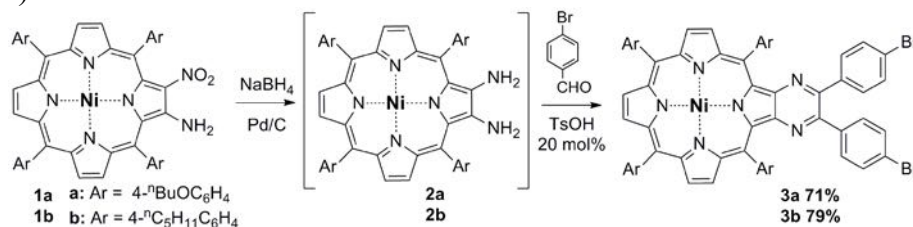


Схема 1 – Получение пиразин-аннелированного порфирина с терминальными функциональными группами.

В качестве функциональной якорной группы был выбран остаток фосфористой кислоты. В результате последующих реакций деметаллирования и получения металлокомплексов были выделены и полностью охарактеризованы новые пиразин-аннелированные порфирины, содержащие терминальные фосфорильные функциональные группы (Схема 2).

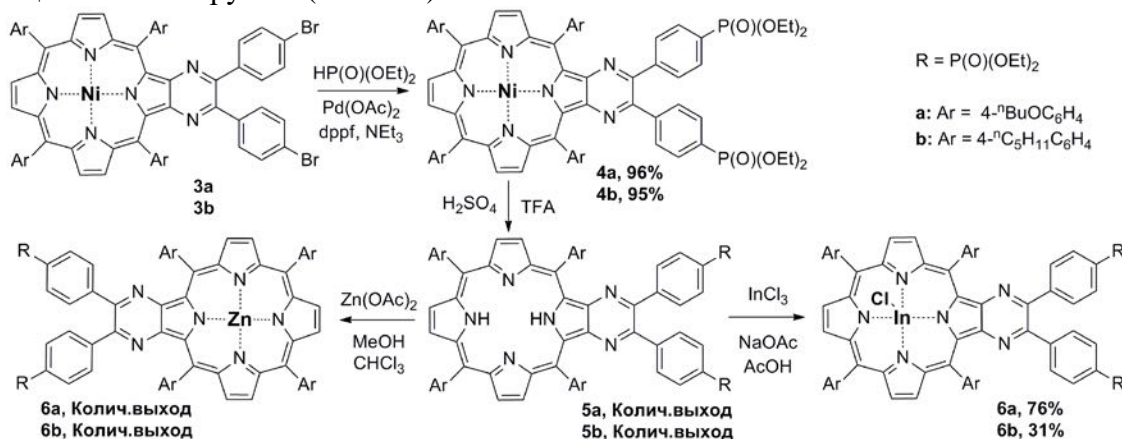


Схема 2 – Получение порфиринов и их металлокомплексов с терминальными функциональными группами.

Интересно отметить, что изменение температуры позволяет выявить динамический процесс, связанный с вращением *мезо*-заместителей в комплексах индия(III) по данным ¹H-ЯМР. Наличие в молекуле аксиального лиганда на металлоцентре приводит к магнитной неэквивалентности ориентации протонов относительно плоскости макроцикла.

В дальнейшем планируется иммобилизация полученных порфиринов на поверхности Zr(IV)-содержащих металлокаркасных полимеров UiO-66 и UiO-67 и исследование каталитической активности полученных гибридных материалов.

Литература

1. Abdulaeva I. A. et al. Functionalized heterocycle-appended porphyrins: catalysis matters //RSC Advances. – 2020. – Т. 10. – №. 69. – С. 42388-42399.

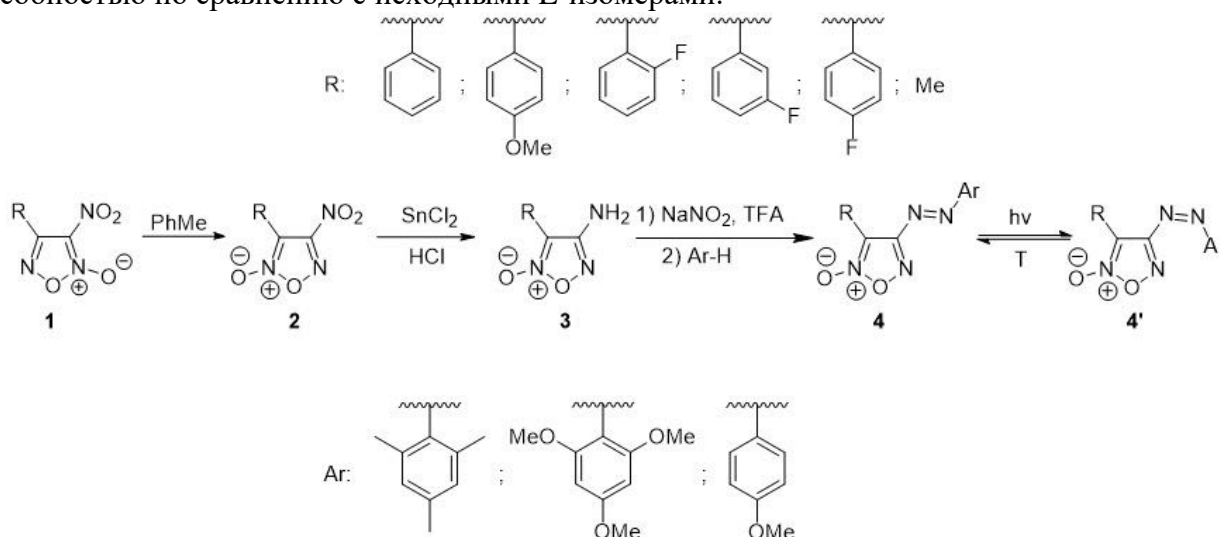
**Новые NO-донорные фотопереклюатели на основе арилазофуроксанов****Полковниченко М. С.,^{1,2} Жилин Е. С.²**

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт органической химии имени Н.Д.Зелинского, Москва, Россия

E-mail: mikhail.polkovnichenko@chemistry.msu.ru

Сигнальная молекула NO выполняет множество функций в нашем организме, такие как регулирование клеточного метаболизма, активирование иммунных и воспалительных реакций, регулирование апоптотических механизмов в клетке и т.д.^[1] Таким образом, синтез соединений, способных донировать NO в кровь, сохраняет высокую актуальность в фармакологии и медицинской химии. Помимо нитроглицерина, который на данный момент является самым распространённым соединением для повышения концентрации NO, существуют производные азофуроксанов с высокой способностью донирования оксида азота (II). Однако следует учитывать, что NO является радикальной частицей и может быть очень токсичен при больших концентрациях. Для более тщательного управления свойствами лекарств в последние годы активно развивается фотофармакология. Наиболее изученными на данный момент соединениями, обладающими высокой способностью к фотопереклюению, являются производные азо(тет)аренов.^[2;3] В данной работе представлено изучение способности к фотоизомеризации арилазофуроксанов, содержащих двойную N=N связь, а также определение их NO-донорной способности. Синтез арилазофуроксанов **4** основан на диазотировании легкодоступных аминов **3** с последующим азосочетанием образующих *in situ* диазониевых солей с электрондонорными аренами. Важно отметить, что образующиеся при облучении видимым светом Z-изомеры **4'**, могут быть термически изомеризованы обратно в исходные (E)-арилазофуроксаны. При этом нами было обнаружено, что Z-изомеры обладают существенно большей NO-донорной способностью по сравнению с исходными E-изомерами.

**Литература**

1. Furchgott, R. F. and Endothelium-Derived Relaxing Factor: Discovery, Early Studies, and Identification as Nitric Oxide (Nobel Lecture). // *Angewandte Chemie International Edition*, 1870–1880, p. 38(13-14).
2. A. S. Shved, A. A. Tabolin, R. A. Novikov, Yu. V. Nelyubina, V. P. Timofeev, S. L. Ioffe // *Eur. J. Org. Chem.* 2016, p. 5569–5578
3. A. Y. Sukhorukov, A. A. Sukhanova, S. G. Zlotin // *Tetrahedron* 2016, 72, 6191–6281





Разработка синтетических подходов к получению диспироиндолинонов в энантиомерно чистом виде

Поляков В.С.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

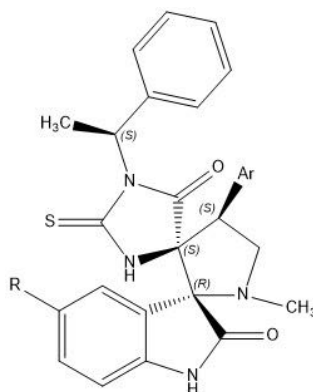
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vladpolyakovv@yandex.ru

Диспироиндолиноны — потенциальные противоопухолевые препараты, способные воздействовать на различные мишени в клетке. Наиболее перспективными считаются белок-белковые взаимодействия p53-MDM2 и MYC-MAX-DNA [1].

Одной из особенностей спиросоединений является наличие нескольких стереоцентров в молекуле. Доказано, что один из стереоизомеров потенциального ингибитора p53-MDM2 нутлина-3 обладает в 150 раз большей активностью по сравнению с другим антиподом [2]. Таким образом, получение оптически чистых стереоизомеров представляет большую важность для увеличения биологической активности веществ.

В лаборатории БАОС МГУ [3] синтезируются потенциальные противораковые препараты на основе диспироиндолинонов. Показано, что в реакции образуется смесь двух стереоизомеров, обладающих разной биологической активностью. В данной работе предлагается новый простой способ выделения индивидуального стереоизомера диспироиндолинонов за счёт введения в структуру молекулы дополнительного стереоцентра. Также по результатам данной работы можно сделать вывод об абсолютной конфигурации активного стереоизомера, что не удавалось определить ранее.



Литература:

1. П.М. Чумаков. Белок p53 и его универсальные функции в многоклеточном организме // Успехи биологической химии. 2007, №47. С. 3-52.
2. Parrish D.A., Deschamps J.R., Wang S. Structure-Based Design of Potent Non-Peptide MDM2 Inhibitors // Journal of American Chemical Society. 2005, V.127. P. 10130;
3. Beloglazkina A., Barashkin A., Polyakov V., Kotovsky G., Karpov N., Mefedova S., Zagribelny B., Ivanenkov Y., Kalinina M., Skvortsov D., Tafenko V., Zyk N., Majouga A., Beloglazkina E. Synthesis and biological evaluation of novel dispiro compounds based on 5-arylidenehydantoin and isatins as inhibitors of p53-MDM2 protein-protein interaction // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2020, V. 56, №6. P. 747-755.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-33-90237.





Новые фторсодержащие производные пиррола
Пономарев С.А., Ларкович Р.В., Алдошин А.С., Ненайденко В.Г.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: ponsand98@gmail.com

Одной из ключевых проблем в синтетической химии фторсодержащих соединений и медицинской химии является создание молекул, имеющих атом фтора или фторсодержащий заместитель в строго заданном положении молекулы. При этом наиболее удобным подходом и во многих случаях незаменимой альтернативой фторированию на поздних стадиях является использование фторсодержащих строительных блоков для создания таких структур. [1] Пиррольное ядро является структурным фрагментом множества биологически активных соединений. [2] Кроме того, пирролы играют важную роль в синтетической химии как строительные блоки для построения ряда ценных структур, таких как дипиррометаны, BODIPYs, каликс[4]пирролы, порфирины, корролы и т. д.

Данная работа посвящена селективному синтезу монофторированных пирролов **2** на основе β -фтор- β -нитростирола по реакции Бартона-Зарда (Схема 1). Кроме основного фторсодержащего пиррола данное превращение приводит к образованию побочного нитро-замещенного пиррола **3**. Подобраны условия, обеспечивающие высокие выходы и селективность целевого продукта **2**, получена серия новых β -фторированных пирролов. Фторированные пирролы с одним незамещенным α -положением должны представлять собой весьма привлекательные строительные блоки для синтеза фторированных порфиринов и BODIPY.

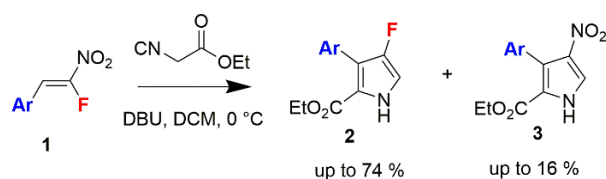


Схема 1. Реакция Бартона-Зарда между β -фтор- β -нитростиролами и этилизоцианоацетатом.

Показана возможность последующей функционализации пирролов **2** (Схема 2). Реакцию гидролиза сложноэфирной группы с последующим декарбоксилированием проводили под действием микроволнового облучения. Получен пиррол **4** с количественным выходом. Реакция фомилирования привела к соответствующему пиррол-карбальдегиду **5** с выходом 71%. Исследованы реакции галогенирования, получены соответствующие продукты **6-8** с выходами 48-91%.

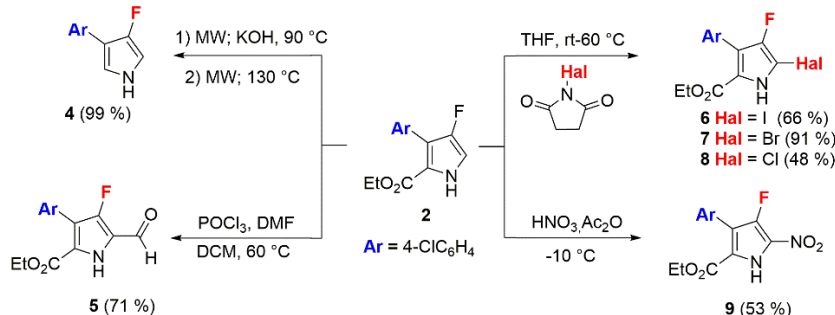


Схема 2. Функционализация пиррола **2**

Литература

1. Kondratov, I. S.; Tolmachova, N. A.; Haufe, G. *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 3618–3647
2. Somnath S. Gholap. *Eur. J. Med. Chem.*, 2016, 110, 13-31



Pd^{II}- и Pt^{II}-промотируемое сочетание изоцианидов с азгетероциклическими тионами

Попов Р.А., Михердов А.С., Боярский В.П.,

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st061331@student.spbu.ru

В последние десятилетия комплексы переходных металлов с аминокарбеновыми лигандами (NHC – *N*-гетероциклические карбены, ADC – ациклические диаминокрбены) заняли особое место в координационной химии ввиду их широкого применения в катализе, медицинской химии и дизайне материалов. Одним из простых и перспективных методов получения таких комплексов является металлопромотированное присоединение нуклеофилов к координированным изоцианидам [1].

На данный момент достаточно широко изучено сочетание координированных изоцианидов с поли-*N,N*-нуклеофилами [1–2], поэтому в данной работе мы решили обратить внимание на *N,S*-амбидентные нуклеофилы – *N*-гетероциклические тионы. Они имеют значительно различающиеся по своей природе реакционные центры, что определяет широкий спектр их реакционной способности. В результате проведенного исследования было обнаружено, что изоцианидные комплексы палладия(II) и платины(II) реагируют с *N*-гетероциклическими тионами с образованием нового типа комплексов – *C,S*-хелатных депротонированных диаминокрбеновых комплексов (Схема 1) [3]. Данная реакция является первым примером присоединения эндоциклического центра амбидентного нуклеофильного азгетероцикла к координированному изоцианиду. Структура полученных комплексов полностью установлена как в растворе методами 2D ЯМР спектроскопии, так и в твердой фазе методом рентгеновской дифракции.

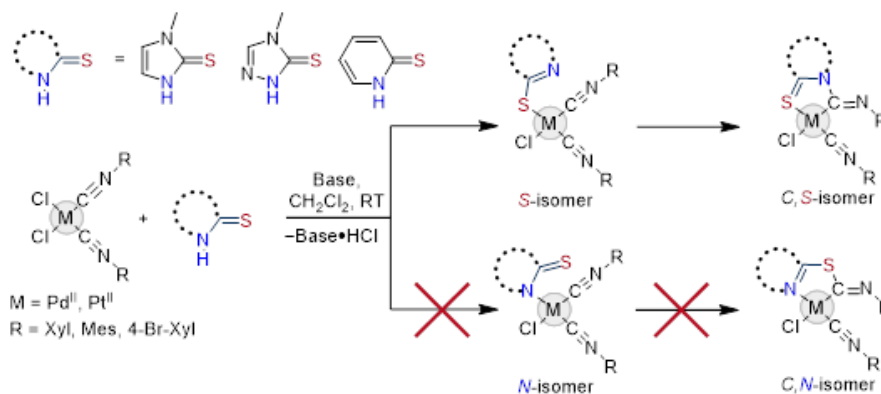


Схема 1 – Сочетание арилизоцианидных комплексов палладия(II) и платины(II) с *N*-гетероциклическими тионами.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 19-13-00008). Физико-химические исследования проведены в ресурсных центрах СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Литература

1. Boyarskiy V.P. et al: Metal-Mediated and Metal-Catalyzed Reactions of Isocyanides // Chemical Reviews. 2015, №115(7). p. 2698–2779.
2. Mikherdov A.S. et al: Difference in Energy between Two Distinct Types of Chalcogen Bonds Drives Regioisomerization of Binuclear (Diaminocarbene)Pd^{II} Complexes // Journal of the American Chemical Society. 2016, №138(42). p. 14129–14137.
3. Popov R. A. et al: Pd^{II}- and Pt^{II}-mediated coupling of aryl isocyanides with *N*-heterocyclic thiones // New Journal of Chemistry. 2021, №45. p. 1785–1789.



Новые методы функционализации изоксазольного цикла на основе реакций ароматического нуклеофильного замещения нитрогруппы.

Порфирьев Денис Владимирович

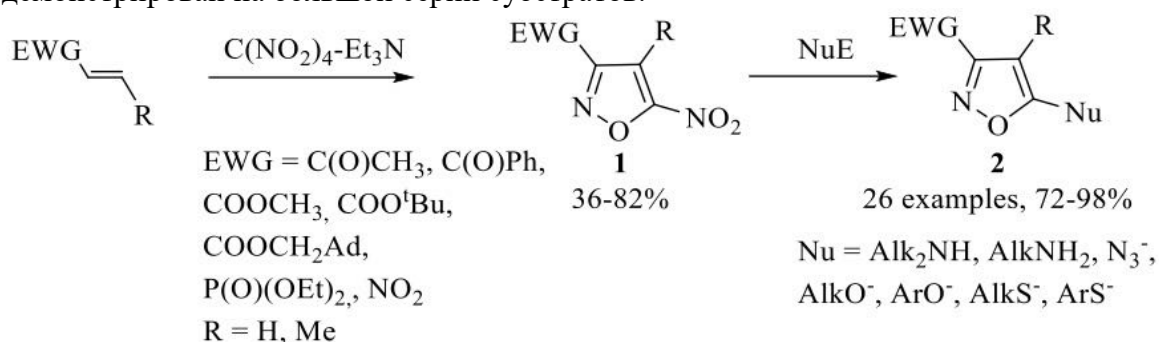
Студент 6-го курса Московского государственного университета имени М.В.

Ломоносова,

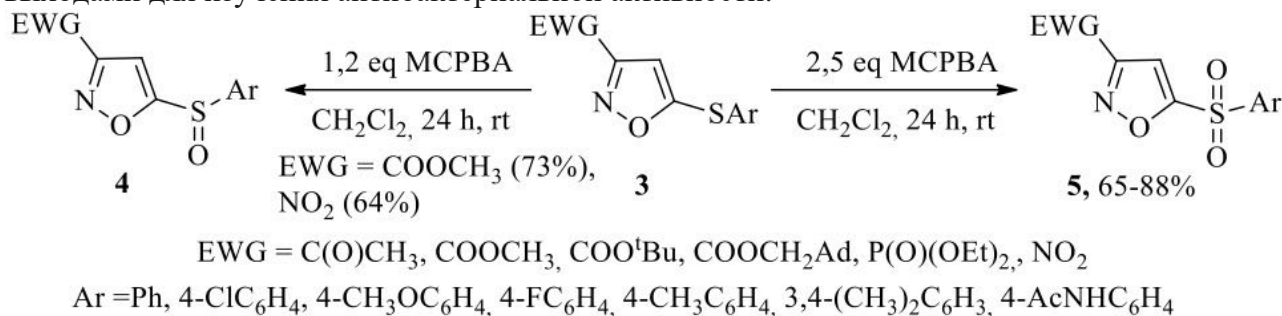
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: denifire@yandex.ru

Недавно в нашей лаборатории был разработан общий препаративный метод синтеза 5-нитроизоксазолов, содержащих дополнительную функциональную группу в положении 3 гетероцикла [1]. В данной работе при изучении химических свойств 5-нитроизоксазолов впервые было найдено, что нитрогруппа в мягких условиях может быть замещена на различные *N*-, *O*-, *S*-нуклеофилы. Общий характер реакции был продемонстрирован на большой серии субстратов.



Полученные с использованием разработанного нами метода 5-тиоарилизоксазолы **3** были изучены в реакции окисления. Было показано, что в зависимости от количества окислителя (*meta*-хлорпербензойная кислота, MCPBA) в реакции образуются сульфоксиды **4** или сульфоны **5**. Ряд изоксазолилсульфонов **5** был получен с высокими выходами для изучения антибактериальной активности.



Таким образом, разработанный новый метод функционализации изоксазольного кольца позволяет осуществлять направленный синтез гетероциклов различного строения с потенциальной биологической активностью.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 19-73-00145)

Литература

1. (a) Volkova Y.A., Averina E.B., Vasilenko D.A., Sedenkova K.N., Grishin Yu.K., Bruheim P., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.*, 2019, 84 (6), 3194-3200; (b) Averina E.B., Volkova Y.A., Samoilichenko Y.V., Grishin Y.K., Rybakov V.B., Kutateladze A.G., Elyashberg M.E., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Tetrahedron Lett.*, 2012, 53 (12), 1472-1475.





Двойное последовательное оксиминоалкилирование малонового эфира как путь к несимметрично-замещенным 1,5-диоксимам

Поспелов Е.В.,^{1,2} Сухоруков А.Ю.^{2,3}

Студент, 4 курс специалитета

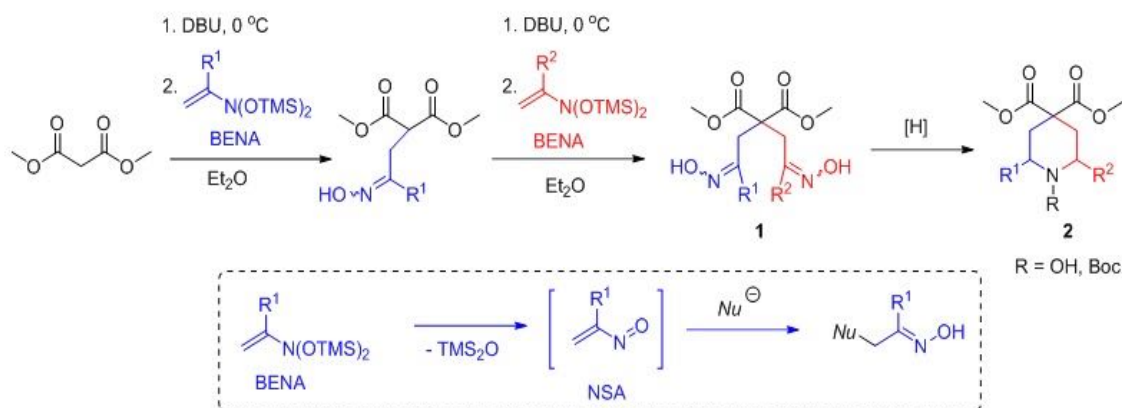
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Россия, г. Москва,
Ленинский проспект, 47

³РЭУ им. Г. В. Плеханова, 115093, Москва, Стремянный пер., 36

E-mail: evpos00@mail.ru

1,5-Диоксимы являются ценными интермедиатами в синтезе природных соединений, в частности алкалоидов индолизинового ряда [1]. Однако синтез 1,5-диоксимов, особенно несимметрично-замещенных, является сложной синтетической проблемой. Нами предложена схема синтеза 1,5-диоксимов типа **1**, ключевой стадией которой является реакция последовательного присоединения двух молекул нитрозоалкенов NSA к малоновому эфиру. Стоит отметить, что реакция монооксиминоалкилирования хорошо изучена [2], но в литературе нет никаких сведений о двойном оксиминоалкилировании замещенного малонового эфира. В качестве удобного источника нестабильных NSA нами были использованы их устойчивые нитрозоацетали – N,N-бис(силокси)енамины BENA – которые позволяют генерировать NSA в мягких условиях под действием оснований Льюиса [3]. Также, был продемонстрирован синтетический потенциал диоксимов **1** для получения производных пиперидина **2**.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МД-1312.2020.3).

Литература

1. Archibald, C.-P. Lin, P. Boyd, D. Barker, V. Caprio, *J. Org. Chem.* 2012, 77, 7968–7980.
2. A. V. Ustinov, A. D. Dilman, S. L. Ioffe, P. A. Belyakov, Yu. A. Strelenko, *Russian Chemical Bulletin*, 2002, 51, 1455–1459.
3. Y. D. Boyko, V. S. Dorokhov, A. Y. Sukhorukov, S. L. Ioffe, *Beilstein J. Org. Chem.* 2017, 13, 2214–2234.



Новые индолиновые спиропираны на основе 3-формил- β -эстрадиола в качестве потенциальных фотофармакологических агентов и рН-сенсоров

Пугачев А.Д.,¹ Ожогин И.В.,¹ Козленко А.С.,¹ Макарова Н.И.¹

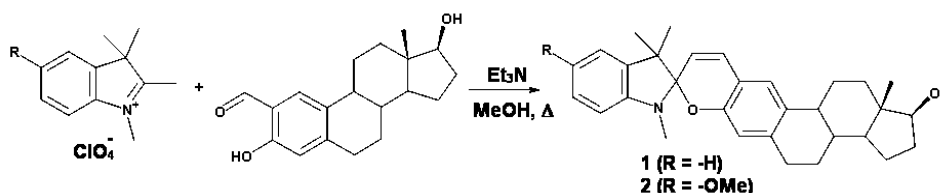
Научный сотрудник

¹Южный федеральный университет, НИИ физической и органической химии,
Ростов-на-Дону, Россия

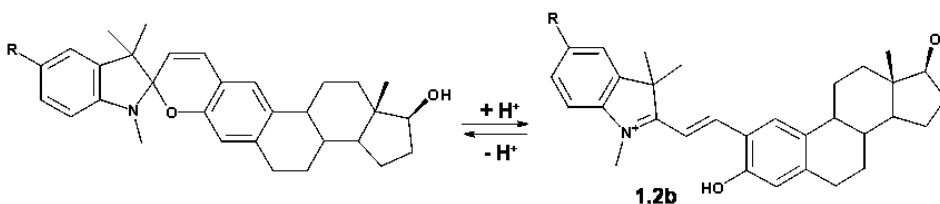
E-mail: artem_d_pugachev@mail.ru

Спиропираны являются одним из наиболее интересных классов органических фотохромных соединений, способных к обратимой изомеризацией между закрытой спироциклической и открытой мероцианиновой формами под действием активирующего излучения, а также других видов внешнего воздействия, таких как температура, рН, наличие ионов металлов, механическое воздействие. Изомерные формы спиропиранов сильно отличаются по своим спектральным, а также другим физико-химическим характеристикам, что позволяет использовать спироциклические соединения в качестве молекулярных контроллеров оптических и магнитных свойств, хемо-, био- и рН-сенсоров, флуоресцентных зондов и фотофармакологических агентов, и т.д. [1].

Данное исследование посвящено синтезу и исследованию производных спиропиранов индолинового ряда и эстрогенного стероидного гормона β -эстрадиола. Целевые соединения **1,2** были получены при конденсации 3-формил- β -эстрадиола с солями 3*H*-индолия в присутствии органического основания.



Строение полученных соединений было подтверждено данными ЯМР ¹H и ¹³C, а также ИК-спектроскопии. Фотохимические исследования, проведенные в различных растворителях, к сожалению, не показали наличия фотохромных свойств у спиропиранов **1,2** при комнатной температуре. Однако, при добавлении трифторуксусной кислоты (TFA) бесцветные растворы приобретали интенсивную желтую окраску за счет изомеризации циклических форм в протонированные мероцианиновые формы **1,2b**.



В спектрах поглощения данных изомеров появляется широкая полоса поглощения в видимой области с максимумом при 401 нм. При этом добавление к окрашенным растворам спиропиранов триэтиламина вновь приводит к обесцвечиванию, что говорит об обратимости данной изомеризации. Полученные данные позволяют рассматривать полученные гибридные спиропираны, содержащие фрагмент гормона β -эстрадиола, в качестве фармакологических препаратов, активность которых будет зависеть от рН среды. Также возможно использование полученных соединений в качестве рН-сенсоров для биологических сред.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК-4645.2021.1.3 и Гранта РФФИ 20-03-00214 А.

Литература

1. Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials // Chemical Society Reviews. 2014, №43. p. 148–184.



Первый пример синтеза производных 1,2,4-оксадиазолов, сопряженных с ацетиленовой связью. Превращение ацетиленовых производных 1,2,4-оксадиазолов в суперкислоте CF₃SO₃H

Пузанов А.И., Заливацкая А.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

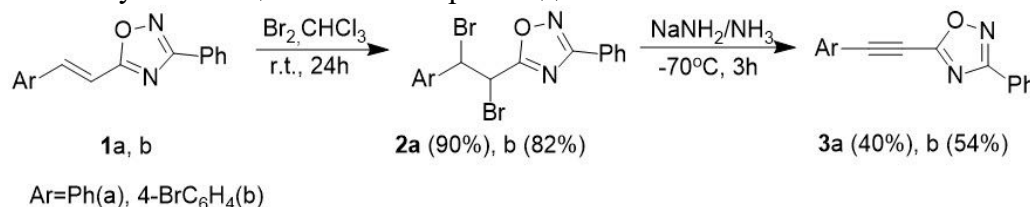
Санкт-Петербургский лесотехнический университет им. С.М. Кирова,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: onell7318@gmail.com

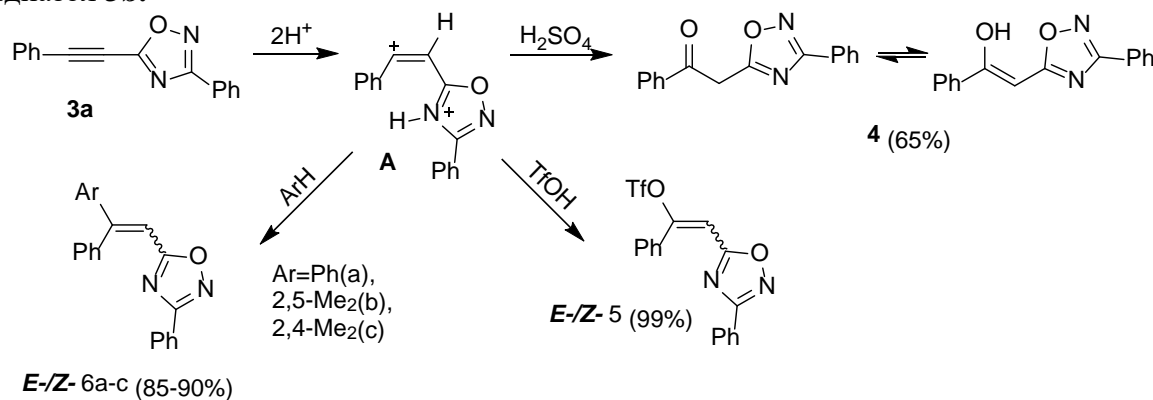
В последние годы достигнуты значительные успехи в сфере практического применения 1,2,4-оксадиазолов. Они являются важнейшими объектами в биохимии и медицине [1]. Поэтому их синтезу уделяется большое внимание. Ранее сопряженные ацетиленовые производные 1,2,4-оксадиазола не были получены. Цель данной работы заключалась в разработке методов синтеза новых соединений, на основе превращений ацетиленовых производных 1,2,4-оксадиазола в условиях суперэлектрофильной активации под действием сильных кислот Бренстеда.

Синтез ацетиленовых производных **3a,b** основан на бромировании 5-арилэтенил-1,2,4-оксадиазолов **1a,b**, с последующим дидегидробромированием полученных дибромпроизводных **2a,b** в системе NaNH₂-NH₃(жидк). В последней реакции были опробованы и другие основания, такие как KOH, BuLi, t-BuOK, LiN(i-Pr)₂, однако, они не привели к получению ацетиленовых производных.



Далее исследовали превращения соединений **3a,b** в условиях электрофильной активации под действием сильных кислот Бренстеда. Найдено, что вещество **3a** в H₂SO₄ при комнатной температуре за 1 ч переходит в продукт гидратации тройной связи, существующий в виде кето-енольного таутомера **4**. В трифторметансульфоновой кислоте

CF₃SO₃H (TfOH) (комнатная температура, 1 ч) ацетиленовый оксадиазол **3a** дает *E*-/*Z*-винилтрифлаты **5**. В реакциях вещества **3a** с аренами в (TfOH) (комнатная температура, 1 ч) образуются продукты региоселективного гидроалкирирования ацетиленовой связи **6a-c**. Данные превращения могут протекать через промежуточное генерирование реакционноспособного дикатиона **A**. В аналогичные превращения вступает и оксадиазол **3b**.



Литература

1. Biernacki K., Daško M., Ciupak O., Kubiński K., Rachon J., Demkovicz S. Novel 1,2,4-Oxadiazole Derivatives in Drug Discovery// Pharmaceuticals. 2020, V. 13, No. 6, P. 111.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ № 20-03-00074.



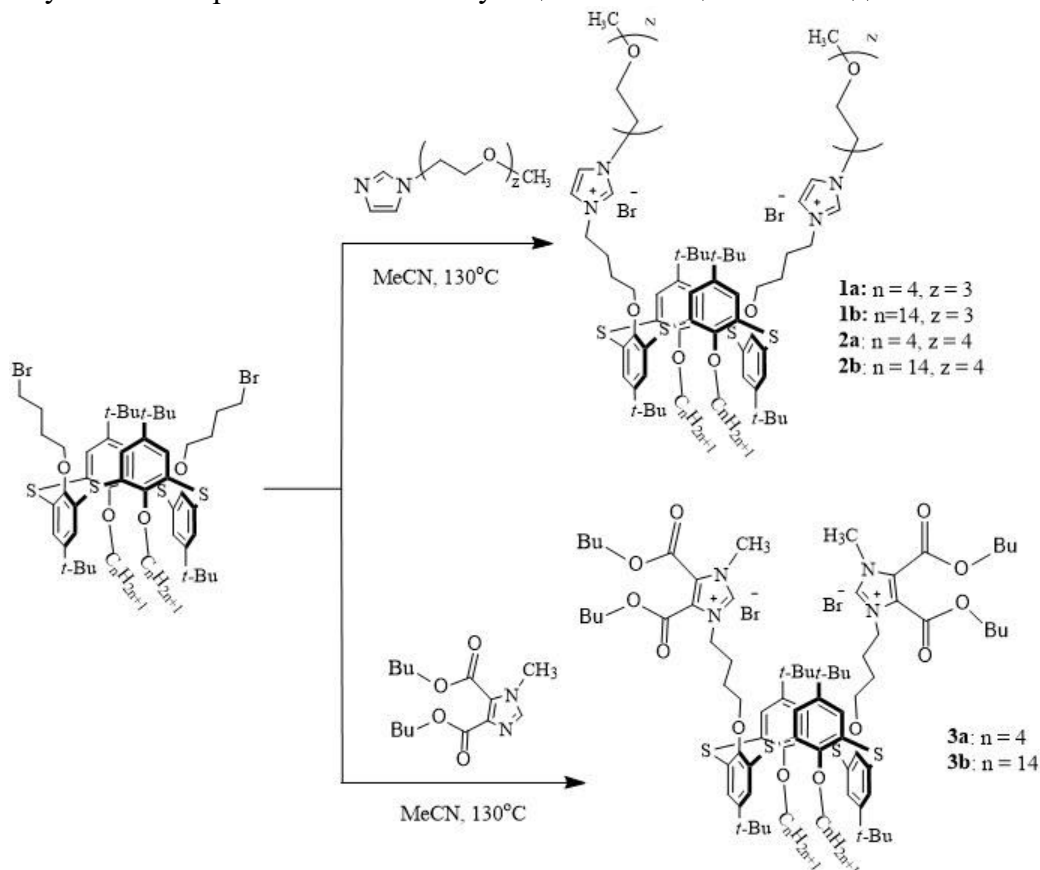
Синтез амфифильных солей имидазолия на тиакаликс[4]ареновой платформе, содержащих гидрофильные фрагменты в головной части молекулы
Радаев Д.Д.¹, Гафиатуллин Б.Х.¹, Султанова Э.Д.¹, Миронова Д.А.¹, Бурилов В.А.¹, Соловьёва С.Е.², Антипин И.С.^{1,2}.

Студент, 5 курс специалитета

¹Казанский федеральный университет, Химический институт имени А.М.Бутлерова, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова, Казань, Россия
E-mail: dr787898@bk.ru

В последнее время в современной органической химии наблюдается интерес к ННС-комплексам палладия: они применяются как катализаторы в различных реакциях кросс-сочетания [1]. Катализаторы, обладающие амфифильными свойствами, позволяют проводить реакции в воде между нерастворимыми в воде субстратами за счёт образования эмульсий [2]. Получить катализатор с такими свойствами позволяет использование тиакаликс[4]ареновой платформы: относительно простые операции модификации нижнего обода ТСА позволяют обеспечить пространственное разделение гидрофильной и липофильной частей молекулы, а также легко варьировать длину алкильных заместителей, изменяя гидрофильно-липофильный баланс [3]. Соли имидазолия, содержащие олигоэтиленгликолевые и сложноэфирные группы были получены путём алкилирования соответствующих N-замещённых имидазолов.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-73-10033.

Литература

1. Cassar, L. Synthesis of aryl- and vinyl-substituted acetylene derivatives by the use of nickel and palladium complexes // J. Organomet. Chem. 1975, № 93(2), p. 253-257.
2. Kobayashi, S. Organic Synthesis Inside Particles in Water: Lewis Acid-Surfactant-Combined Catalysts for Organic Reactions in Water Using Colloidal Dispersions as Reaction Media // J. Am. Chem. Soc. 2000, № 122, p. 7202-7207.
3. Antipin, I.S. Thiacalix[4]arene-functionalized vesicles as phosphorescent indicators for pyridoxine detection in aqueous solution // RSC Adv. 2015, № 5, p. 101177–101185.



Синтез тетраалкилзамещенных пиразинов взаимодействием алкилнитрилов с EtAlCl_2 в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2

Рихтер Н.А.

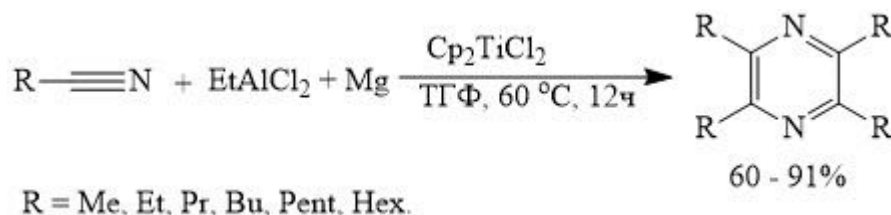
Аспирант 3 года обучения

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

E-mail: rikhternikita@gmail.com

Пиразины входят в состав большого количества биологически активных соединений, многие из которых находят применение в качестве лекарственных средств, например, антибактериальных, антитромбоцитарных, антигипергликемических [1]. Благодаря своим абсорбционным и эмиссионным свойствам замещенные пиразины используются для получения диагностической информации при рентгенографических, магнитно-резонансных и ультразвуковых исследованиях [2].

Недавно мы сообщали [3], что реакции ароматических нитрилов с EtAlCl_2 в присутствии Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 приводят к образованию 2,3,5,6-арилзамещенных пиразинов в условиях ($\text{RCN} : [\text{Al}] : \text{Mg} : [\text{Ti}] = 4 : 2 : 4 : 0.1$, ТГФ, 0°C , 8 ч) с выходом 65–90%. Как оказалось, изучаемая реакция имеет ограничения. Так, попытки вовлечь в реакцию алкилнитрилы в указанных выше условиях не увенчались успехом. Однако, изменение условий проведения реакции, а именно, повышение температуры до 60°C и увеличение продолжительности реакции до 12 ч позволило вовлечь алифатические нитрилы в катализируемую Cr_2TiCl_2 реакцию с EtAlCl_2 в присутствии металлического Mg , приводящую к образованию 2,3,5,6-тетраалкилзамещенных пиразинов с выходом 60–91%. Структура пиразинов, выделенных в индивидуальном виде, установлена с помощью спектральных методов анализа ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК, а также хромато масс-спектрологии.



Таким образом, нами разработан одnoreакторный каталитический метод синтеза 2,3,5,6-тетраалкилзамещенных пиразинов взаимодействием алкилзамещенных нитрилов с EtAlCl_2 в присутствии металлического Mg и каталитических количеств Cr_2TiCl_2 . В докладе обсуждаются механистические аспекты реакции.

Литература

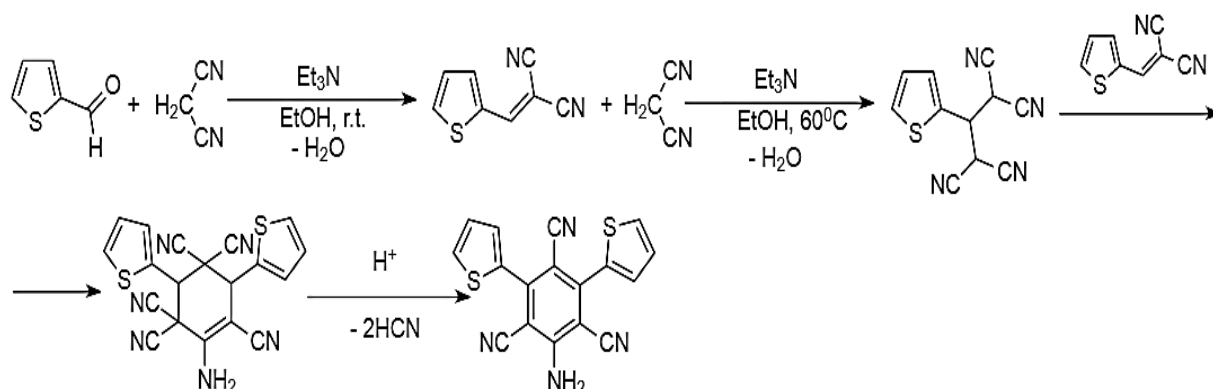
1. Petrosyan A., Ehlers, P., Reimann, S., Ghochikyan, T. V., Saghyan, A. S., Spannenberg, A., Langer, P. Synthesis of tetraaryl- and tetraalkenylpyrazines by Suzuki–Miyaura reactions of tetrachloropyrazine. // *Tetrahedron*. 2015. V.71. p. 6803–6812.
2. Bunz U. H. F., Rubin Y., Tobe Y. Polyethynylated cyclic pi-systems: scaffoldings for novel two and three-dimensional carbon networks. // *Chem. Soc. Rev.* 1999. V.28. p. 107-108.
3. Shaibakova, M.G., Khafizova, L.O., Dzhemilev U.M. A New One-Pot Synthesis of Tetrasubstituted Pyrazines by the Ti-Catalyzed Reaction of Aromatic and Benzyl-Substituted Nitriles with EtAlCl_2 . // *ChemistrySelect*. 2018. V.3. p. 11451– 1145.



**Синтез 6-амино-2,4-ди(тиен-2-ил)бензо-1,3,5-трикарбонитрила.***Ромашов Н.П.,¹ Марьясов М.А.,¹ Давыдова В.В.,¹**Акчурин А.С.,¹ Егоров П.А.¹**Студент, 4 курс бакалавриата*¹ *Чувашский государственный университет имени И.Н.**Ульянова, химический факультет, Чебоксары, Россия**E-mail: romashov.nikita.98@mail.ru*

Динитрил малоновой кислоты (малононитрил) широко используется в различных многокомпонентных реакциях (конденсация по Михаэлю, конденсация по Кневенагелю и др.) в качестве одного компонента для синтеза различных биоактивных соединений. Благодаря наличию двух электроноакцепторных групп он проявляет исключительную реакционную способность по сравнению с другими метиленактивными соединениями. Малононитрил применяют в синтезе лекарственных средств, гербицидов, фунгицидов, красителей и пигментов. Большой интерес предоставляет возможность проведения реакции циклизации аддуктов малононитрила с некоторыми сопряженными карбонильными соединениями, в ходе которых происходит образование новых, ранее не изученных соединений.

В ходе продолжения работы [1] нами было получено новое соединение - 6-амино-2,4-ди(тиен-2-ил)бензо-1,3,5-трикарбонитрил. Реакцию проводят в этаноле в присутствии триэтиламина при 60°C в течение 3-4 ч. В качестве исходных соединений использовались тиен-2-илкарбальдегид и малононитрил.



Полученные продукты идентифицированы с использованием ИК, масс, ЯМР 1H и 13C спектроскопии.

Синтезированное соединение является структурным аналогом прекурсоров ингибиторов протеинкиназы СК-2 – потенциальных противоопухолевых препаратов[2].

Литература

1. Марьясов М.А., Давыдова В.В., Насакин О.Е., Штейнгольц С.А., Лодочникова О.А. Синтез аминофенилполикарбонитрилов в реакции Михаэля арилиденмалонитрилов. Журнал общей химии. 2020. Т. 90. № 8. с. 1304-1308.

2. Ю. Л. Володина, А. А. Штиль. Казеинкиназа 2 – универсальный регулятор выживаемости клеток. Молекулярная биология. 2012. Т.46. №3. с. 423-433.



«Бивалентные конъюгаты пиррофеофорбида а с секо-D-андростаном: синтез, физико-химические свойства и биологическая активность»

¹Рубанов З.М., ²Мехтиев А.Р., ²Латышева А.С., ²Поляков М.С., ³Новиков Р.А.,
²Мишарин А.Ю., ²Пономарев Г.В., ²Золотцев В.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, кафедра тонкого органического синтеза и химии красителей, Москва, Россия

²Институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, Москва, Россия

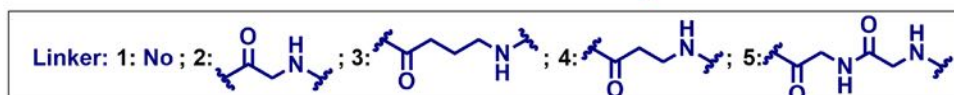
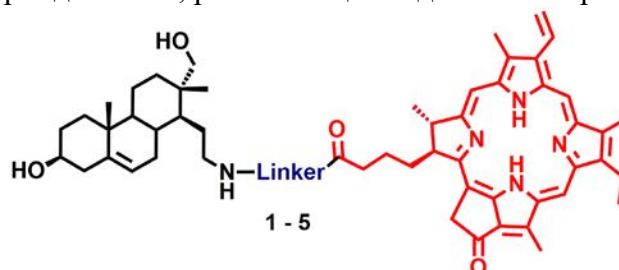
³Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, Россия

E-mail: zakharruban0v@gmail.com

Фотодинамическая терапия (ФДТ) - современная неинвазивная форма терапии онкологических заболеваний. В ее основе лежит применение светочувствительного соединения - фотосенсибилизатора, которое накапливается в патологических тканях и при облучении светом определенной длины волны инициирует процессы, ведущие к гибели клеток [1].

Природные тетрапиррольные макроциклы благодаря уникальным фотохимическим и фотофизическим свойствам находят широкое применение в биомедицинских исследованиях, а также в практической медицине в качестве сенсбилизаторов для фотодинамической терапии. Создание конъюгатов макроциклов с фрагментами природных и физиологически активных молекул – перспективный подход к разработке эффективных и высокоспецифичных фотосенсибилизаторов.

Целью данной работы является синтез и исследование новых стероидных конъюгатов пиррофеофорбида а **1 – 5**, различающиеся длиной и характером линкера.



В ходе работы конвергентным синтезом были получены 5 новых секо-стероидных конъюгатов пиррофеофорбида а. В качестве линкеров использовались глицин, γ -аминомасляная кислота, β -аланин и диглицин. Также был получен конъюгат, где секо-стероидный фрагмент связан с пиррофеофорбидом а посредством амидной связи.

Физико-химический анализ полученных соединений осуществлялся методами ^1H , ^{13}C -ЯМР спектроскопии, а также спектрофотометрическим методом. Оптические спектры практически не отличались от таковых для пиррофеофорбида а. В спектрах ^1H ЯМР конъюгатов наблюдались значительные смещения химических сдвигов резонансов стероидных метильных протонов H-18 и H-19, а также протона H-6 в сильное поле, причем сдвиг зависел от длины и характера линкера. Также были проведены тесты на способность конъюгатов эффективно захватываться и интернализироваться клетками карциномы простаты LNCaP и PC-3. Оценка способности соединений подавлять рост и пролиферацию клеток карциномы простаты LNCaP и PC-3 в темноте и при облучении была проведена с использованием метода МТТ.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021 - 2030 годы)

Литература

1. Kwiatkowski S., Knap B., Przystupski D., et al. Photodynamic therapy - mechanisms, photosensitizers and combinations // Biomed Pharmacother. 2018, v. 106., p. 1098-1107..



Синтез углеводородов высокой энергетической плотности на основе 5-винил-2-норборнена

Рудакова М.А.^{1,2}, Зарезин Д.П.²

Студентка, 2 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
факультет естественных наук, Москва, Россия

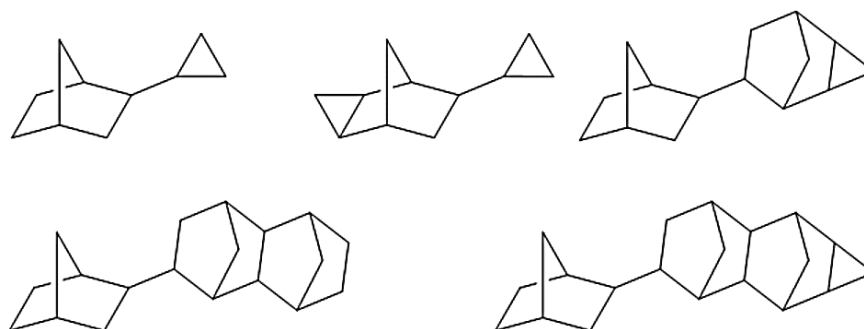
²Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,
Москва, Россия

E-mail: rudakova19@ips.ac.ru

В настоящее время широко развивается аэрокосмическая промышленность. Её развитие невозможно без создания новых видов топлив с улучшенными характеристиками – высокой объёмной энергией и массовой плотностью, низкой температурой замерзания и вязкостью. [1]

Ранее уже были синтезированы углеводороды, содержащие норборненовый фрагмент. Они показали хорошие топливные характеристики. [2]

В свою очередь 5-винил-2-норборнен является перспективным исходным соединением для получения высокоэнергетических топлив. Он содержит две двойные связи с различными активностями, которые легко могут быть преобразованы в напряженные фрагменты, что в свою очередь значительно повысит теплоту сгорания продуктов. [3]



В данной работе было синтезировано 5 соединений на основе 5-винил-2-норборнена по реакциям Дильса-Альдера и Симмонса-Смитта. В ближайшее время планируется определить теплоты сгорания полученных продуктов и оценить их физико-химические характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-73-00355).

Литература

1. Savos'kin MV, Kapkan LM, Vaiman GE, Vdovichenko AN, Gorkunenko OA, Yaroshenko AP, et al. New approaches to the development of high-performance hydrocarbon propellants. *Russ J Appl Chem* 2007;80(1):31-7.
2. Danil P. Zarezin, Marina A. Rudakova, Victor I. Bykov and Maxim V. Bermeshev. Metal chlorides supported on silica as efficient catalysts for selective isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene to exo-tetrahydrodicyclopentadiene for JP-10 producing. *Fuel*, Volume 288, 2021.
3. Sergey V. Shorunov, Danil P. Zarezin, Vadim O. Samoilov, Marina A. Rudakova, Roman S. Borisov, Anton L. Maximov, Maxim V. Bermeshev. Synthesis and properties of high-energy-density hydrocarbons based on 5-vinyl-2-norbornene. *Fuel*, Volume 283, 2021.

Синтез и спектрально-флуоресцентные свойства галогензамещённых Zn(II)-октафенилтетраазопорфиринов.

Русанов А.И.^{1,2}, Дмитриева О.А.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Ивановский Государственный химико-технологический университет,
Факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова

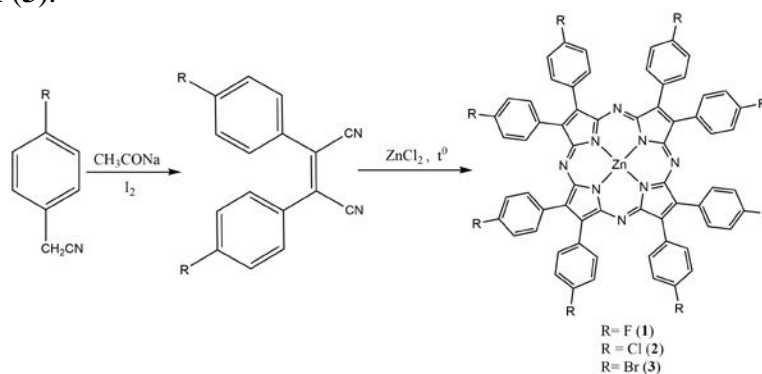
Российской академии наук,

Иваново, Россия

E-mail: rusanov.a.i@mail.ru

Известно, что порфирины осуществляют свои биологические и каталитические функции в составе комплексов с металлами. Селективное действие металлопорфиринов обусловлено природой атома металла и структурой молекулы. Самым простым, исторически сложившимся, методом получения металлтетраазопорфиринов является темплатный синтез.

С целью синтеза и исследования спектрально-флуоресцентных свойств галогензамещённых Zn(II)-октафенилтетраазопорфиринов получены прекурсоры ди-(4-фторфенил)малеиндинитрил, ди-(4-хлорфенил)малеиндинитрил и ди-(4-бромфенил)малеиндинитрил. Темплатная циклотетрамеризация фторзамещённого дифенилмалеиндинитрила с хлоридом цинка(II) (мольное соотношение 1:1) при 260-270⁰С в течение 3 мин приводила к образованию Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазопорфирина (1). В тех же условиях, в течение 4 мин реакция циклотетрамеризации приводила к образованию Zn(II)-окта-(4-хлорфенил)тетраазопорфирина (2). Аналогично, при сплавлении ди-(4-бромфенил)малеиндинитрила с хлоридом цинка (мольное соотношение 1:1) при 265-275⁰С в течение 5 мин образуется Zn(II)-окта-(4-бромфенил)тетраазопорфирин (3).



Проводилась полная оптимизация геометрии полученных соединений методом функционала плотности (densityfunctionaltheory, DFT) с использованием функционала BP86 и базисом def2-TZVP. Проведен анализ распределения энергий молекулярных орбиталей в окрестности высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО и НОМО+1) и низшей свободной орбитали (LUMO и LUMO+1) и ширины энергетических щелей НОМО–LUMO (EH-L) для исследуемых соединений.

Анализ полученных флуоресцентных характеристик показал, что присутствие галогена в фенильных группах пиррольных фрагментов макроцикла существенно влияет на величину полученных квантовых выходов флуоресцентного излучения, но не оказывает существенного влияния на величину стоксовых сдвигов. Парагалогенирование постепенно гасит эмиссию флуоресценции по мере увеличения атомной массы вводимого галогена. Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹Н спектроскопии и масс-спектрометрии.

* Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-73-20079



Синтез нового тиосемикарбазона на основании Анестезина и 2-хинолинкарбоксальдегида Руснак Анна Григорьевна

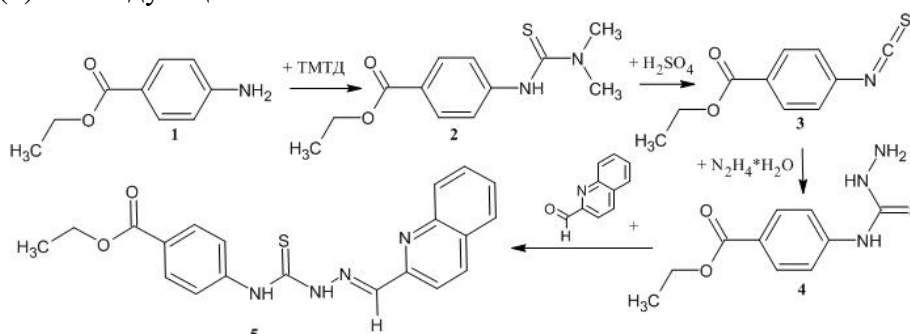
Аспирантка 3-го курса, специалитета – Координационной Химии.

Государственный Университет Молдовы, Факультет Химии и Химической Технологии
Кишинев, Республика Молдова.

E-mail: ana.rusnac@usm.md

Согласно литературе, тиосемикарбазоны представляют собой важный класс органических соединений, которые привлекли значительное внимание в фармацевтической промышленности из-за их богатой биологической активности, такой как антибактериальная, противогрибковая, противовирусная, противомаларийная, противоопухолевая и другие.

Мы получили тиосемикарбазон на основании анестезина и 2-хинолинкарбоксальдегида (**5**) по следующей схеме:



Этил-4-[(гидразинилкарбонотиоил)амино]бензоат (**4**) был получен согласно следующим стадиям, этил-4-аминобензоат (**1**) реагировал с тетраметилтиурамдисульфидом (ТМТД) в молярном соотношении 1:1 при нагревании в диметилформамиде с образованием этил-4-[(диметилкарбамотиоил)амино]бензоата (**2**). На втором этапе вещество **2** подвергали термической деструкции в диоксане с серной кислотой с образованием этил-4-изотиоцианатобензоата (**3**) по методике [1. Barbă Nicanor, 2001, с. 222]. Этил-4-[(гидразинилкарбонотиоил)амино]бензоат (**4**) был получен капельным путём этанольного раствора изотиоцианата **3** в этанольный раствор гидразингидрата [2. P. Yogeeswarib, 2003, с. 342].

Этил-4-({[(хинолин-2-ил)метилен]гидразинкарботиоил}амино)бензоат (**5**) был получен реакцией конденсации между соединением **4** и 2-хинолинкарбоксальдегида в этаноле с 3-4 каплями ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили с обратным охлаждением в течение 8 ч, хроматографически подтвердили расход тиосемикарбазона **4**, тиосемикарбазон **5** отфильтровали, затем перекристаллизовали из изопропанола, выход 89 %. $r.t. = 186-187\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чистота и структурная формула подтверждены с помощью тонкослойной хроматографии $R_f = 0,5$ (элюент: бензол, этилацетат 3:1), ИК-спектроскопии, ^1H , ^{13}C -ЯМР. Полосы в ИК-диапазоне говорят нам о появлении функциональной группы азометина ($\text{C}=\text{N}$) в 1501 cm^{-1} . В спектре ^1H ЯМР группа $-\text{NH}_2$ исчезает, что говорит о ее конденсации.

Закключение: из полученных данных следует что – был получен новый тиосемикарбазон на основании анестезина и 2-хинолинкарбоксальдегида. Чистота и структурная формула подтверждены с помощью тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии, ^1H , ^{13}C -ЯМР.

Литература

1. Barbă Nicanor et al. Sinteza 3(4)-izotiocianatobenzoatilor de etil din esterii acizilor 3(4)-N,N-dimetiltioureidobenzoici. // Anale Științifice USM. 2001. p. 221-223;
2. P. Yogeeswarib et al. Synthesis and anticonvulsant and neurotoxicity evaluation of N4-phthalimido phenyl (thio) semicarbazides. // European Journal of Pharmaceutical Sciences 20(3) (2003) pp. 341–346;



**Синтез 4-метил-2-оксо-5-циано-1,2-дигидроникотиновой кислоты****Русских А.А.**

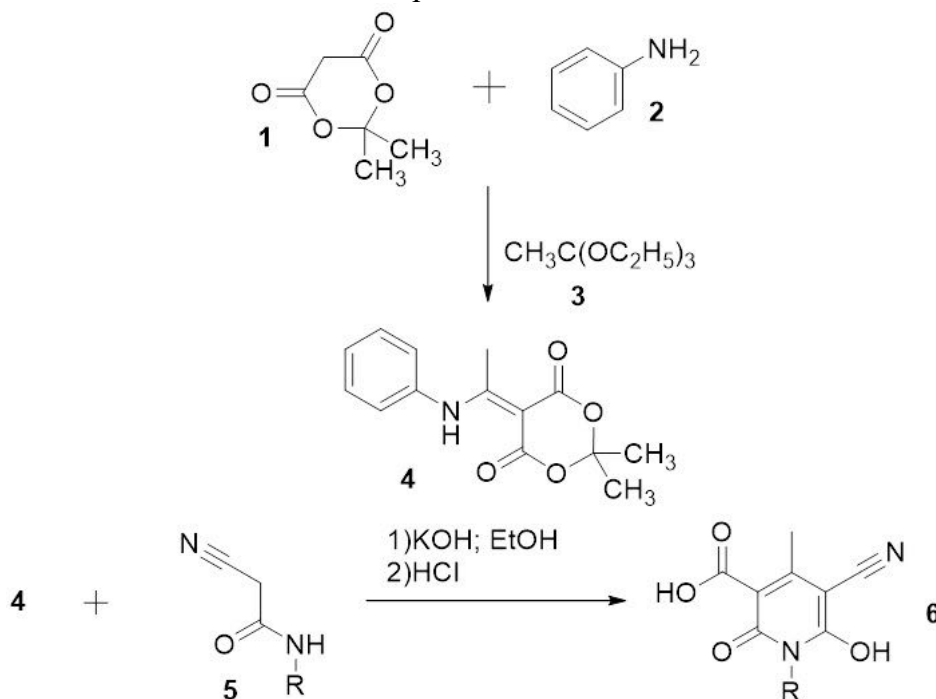
студент

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», факультет химии и высоких технологий, г. Краснодар, Россия

e-mail: alena.rusских.19988@gmail.com

Известно, что никотиновая кислота (пиридин-3-карбоновая кислота, ниацин, витамин РР, витамин В3) и ее производные обладают широким спектром биологической активности. Так, никотиновая кислота и никотинаты обнаруживают гипохолестеринемический, нейропротекторный и др. эффекты. Структурный аналог никотиновой кислоты, 4-метил-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиридин-3-карбоновая кислота менее изучена, и представляет интерес как комплексообразующий агент [1, 2] или как предшественник получения биологически активных соединений [3].

Нами был разработан метод синтеза замещенных 2-оксоникотиновых кислот **6** на основе реакции гетероциклизации аминометилиденового производного кислоты Мельдрума **4**, полученного взаимодействием кислоты Мельдрума **1** с триэтилортоацетатом **3** и анилином **2**, с различными цианоацетамидами **5**.

**Литература**

1. Di Marco V.B.; Tappro A.; Dolmella A.; Bombi G.G. Complexation of 2-hydroxynicotinic and 3-hydroxypicolinic acids with zinc (II). Solution state study and crystal structure of trans-diaqua-bis-(3-hydroxypicolinato) zinc (II) // *Inorg. Chim. Acta* 2004. V. 357. P. 135–142.
2. Yoshito O.; Fumiaki H.; Yoshihiro T.; Takayasu K. Studies on the interaction of pyridone carboxylic acids with metals // *Chem. Pharm. Bull.* 1992. V. 40. P. S692–S696.
3. Fossa P.; Menozzi G.; Dorigo P.; Floreani M.; Mosti L. Synthesis and pharmacological characterization of functionalized 2-pyridones structurally related to the cardiotonic agent milrinone // *Bioorg. Med. Chem.* 2003. V. 11. P. 4749–4759.



Синтез и биологическая активность амидных производных *цис*-2,4,5-трис(алкоксиарил)-имидазолинов

Савин Е.В.,¹ Первушин Н.В.¹, Базанов Д.Р.²

Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной медицины, Москва, Россия

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: savineg48@yandex.ru

Получение производных *цис*-имидазолинов с использованием реакции ароматических альдегидов с аммиаком представляет собой удобный и простой синтез аналогов ингибиторов взаимодействия MDM2-p53[1]. На основе молекулярного докинга (Рисунок 1) показана возможность связывания амидных производных *цис*-2,4,5-трис(алкоксиарил)-имидазолинов с активным сайтом белка MDM2. На основании полученных результатов нами синтезирован ряд амидных производных *цис*-имидазолинов по схеме 1.

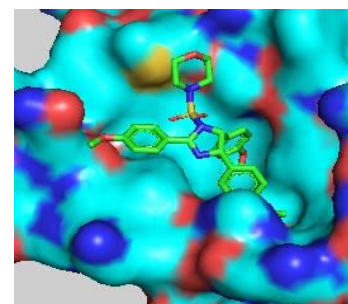


Рисунок 1

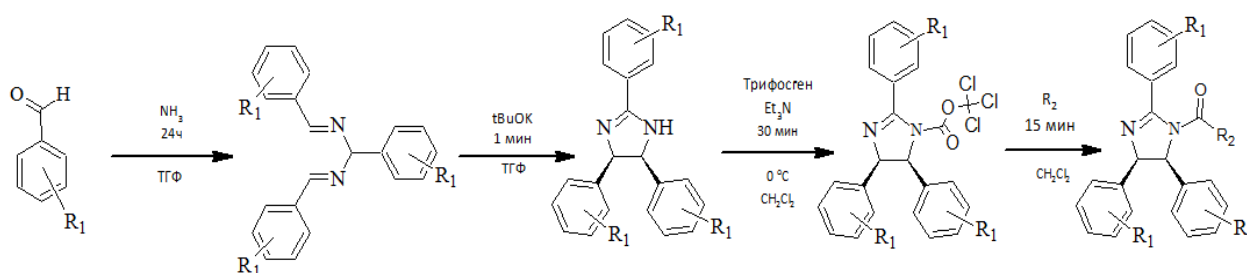


Схема 1. R₁=2,4-diMeO, 3,5-diMeO, 3,4-diMeO, 4-MeO, 2-MeO, 2,4-Cl, 4-Cl

R₂=морфолин, пиперидил, пирролидил, Et₂N, 4-метилпиперидил, 4-метилпиперазил, гексаметиленимил,

Для полученных производных исследована цитотоксичность на линиях клеток A549 и возможный механизм активации клеточной гибели.

Литература

[1] 2,4,5-tris(alkoxyaryl)imidazoline derivatives as potent scaffold for novel p53-mdm2 interaction inhibitors: Design, synthesis, and biological evaluation / D. R. Bazanov, N. V. Pervushin, V. Y. Savitskaya et al. // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. — 2019. — Vol. 29, no. 16. — P. 2364–2368.

**Азотсодержащие производные на основе азидов 2(5H)-фуранона и 3-пирролин-2-она****Сайгитбаталова Е.Ш., Рамазанова К.Р., Шутилов И.Д., Газизов Т.А., Исламов Д.Р., Курбангалиева А.Р.**

*Младший научный сотрудник кафедры органической химии
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: ESSajgitbatalova@kpfu.ru*

Химия гетероциклических соединений остается одним из самых активно развивающихся направлений в органическом синтезе. Молекулы на основе кислород- и азотсодержащих гетероциклов проявляют широкий спектр биологической активности. Данная работа посвящена синтезу и изучению реакционной способности азидопроизводных ряда 2(5H)-фуранона и 3-пирролин-2-она, которые являются перспективными исходными соединениями в синтезе новых типов азотсодержащих гетероциклических систем с потенциальной химической и биологической значимостью.

В качестве исходного соединения, несущего ненасыщенный пятичленный кислородсодержащий цикл была задействована мукохлорная кислота (5-гидрокси-3,4-дихлор-2(5H)-фуранон), при кипячении которой в бензоле со спиртами и каталитическим количеством серной кислоты получены 5-алкоксипроизводные. Обработка последних азидом натрия в ацетоне на бане лед–соль позволила получить серию 4-азидо-5-алкокси-3-хлор-2(5H)-фуранонов с хорошими выходами. В результате реакции аммонолиза аммиаком и аминирования бензиламинами и дециламином 4-азидо-5-метокси-3-хлор-2(5H)-фуранона в диэтиловом эфире, с последующим дезалкоксилированием получены новые производные ряда 3-пирролин-2-она с группой N₃ в четвертом положении лактамного цикла.

Азиды O- и N-гетероциклов были задействованы в реакции Штаудингера с трифенилфосфином, в результате которой образовались соответствующие иминофосфораны. При восстановлении иминофосфоранов 2(5H)-фуранона хлоридом олова получена серия гетероциклических соединений с аминогруппой в 4 положении лактонного цикла.

Азиды ряда 2(5H)-фуранона и 3-пирролин-2-она вовлекались в реакции [3+2]-циклоприсоединения с терминальными алкинами. В результате взаимодействия 4-азидопроизводных кислород- и азотсодержащих гетероциклов с фенилацетиленом и 5-пропаргиллокси-3-хлор-2(5H)-фураноном в условиях катализа сульфатом меди (II), аскорбатом натрия и триэтиламинами в среде ТГФ–вода были выделены новые полигетероциклические соединения, несущие ненасыщенные фрагменты γ-лактона, γ-лактама и 1,2,3-триазола. Строение всех синтезированных соединений доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР, состав подтвержден данными метода масс-спектрометрии высокого разрешения. Молекулярная и кристаллическая структура 12 новых гетероциклов охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № 0671-2020-0063.



Синтез бориранов реакцией α -олефинов с 1,8-бис(дихлорборанил)октаном, катализируемой Cp_2TiCl_2

Салахутдинов Р.Р.

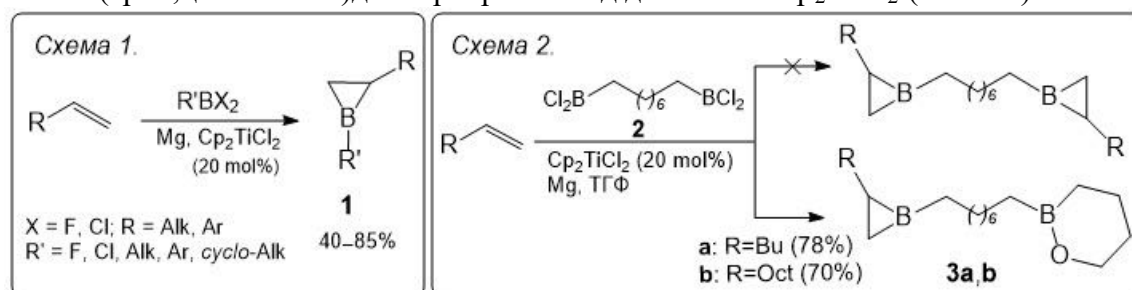
Аспирант, 3 год обучения

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: rustamrb102rus@gmail.com

Трехчленные циклические борорганические соединения – борираны и борилены вызывают особый интерес исследователей, что связано с высокой внутренней энергией кольцевого напряжения, а также свойством атома бора за счет вакантной p -орбитали легко переходить из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Эти свойства находят применение в области создания новых фотоуправляемых молекулярных переключателей (обратимая реакция фотоизомеризации хелатированных боранов в борираны), а также в качестве перспективных π -сопряженных борсодержащих функциональных материалов для электроники.

Недавно [1-3] нами разработан новый каталитический метод синтеза бориранов **1**, основанный на реакции циклоборирования α -олефинов с помощью галогенидов бора или алкил-(арил,циклоалкил)дихлорборанов под действием Cp_2TiCl_2 (схема 1).



В продолжение этих исследований с целью получения *бис*-бориранов мы вовлекли во взаимодействие с α -олефинами 1,8-*бис*(дихлорборанил)октан **2**. Установлено, что в результате реакции α -олефинов с *бис*-дихлорбораном **2** в разработанных ранее условиях [3] вместо ожидаемых *бис*-бориранов образуются *моно*-борираны **3a,b**, сочлененные углеводородной цепочкой с оксаборинаном (схема 2). Очевидно, что только один дихлорборановый фрагмент вступает в реакцию циклоборирования с α -олефином, в то время как второй – взаимодействует с молекулой тетрагидрофурана, используемым в качестве растворителя, с образованием оксаборинанового фрагмента. Внедрение борорганических соединений по связи C–O в молекулу тетрагидрофурана известно [1,3].

Структура выделенных соединений **3a,b** идентифицирована с помощью мультядерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{11}B спектроскопии в комбинации с DOSY экспериментом.

Таким образом, показано, что взаимодействие 1,8-*бис*(дихлорборанил)октана с α -олефинами в присутствии металлического Mg и катализатора Cp_2TiCl_2 приводит к *моно*-бориранам, сочлененным углеводородной цепочкой с оксаборинаном.

Литература

1. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. Первый пример синтеза бориранов реакцией α -олефинов с $\text{BCl}_3\cdot\text{SMe}_2$, катализируемой $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ // Журнал органической химии. 2015, т. 51, №11, с. 1551–1557.
2. Khusainova, L.I., Khafizova, L.O., Tyumkina, T.V., Dzhemilev, U.M., Cp_2TiCl_2 -catalyzed cycloboration of α -olefins with PhBCl_2 in the synthesis of 2-alkyl(aryl,benzyl)-1-phenylboriranes // Journal of Organometallic Chemistry. 2017, V. 832, p. 12–17.
3. Khusainova, L.I., Khafizova, L.O., Tyumkina, T.V., Ryazanov, K.S., Popodko, N.R., Dzhemilev, U.M. New boron reagents for cycloboration of α -olefins into boriranes under Cp_2TiCl_2 catalysis // Journal of Organometallic Chemistry. 2018, V.873, p. 73–77.

Автор выражает благодарность научным руководителям к.х.н., доц. Хафизовой Л.О., к.х.н. Хусаиновой Л.И.



Функционализация бензо[*b*][1,6]нафтриридинов *S*-Н кислотами и дальнейшая их трансформация под действием активированных алкинов.

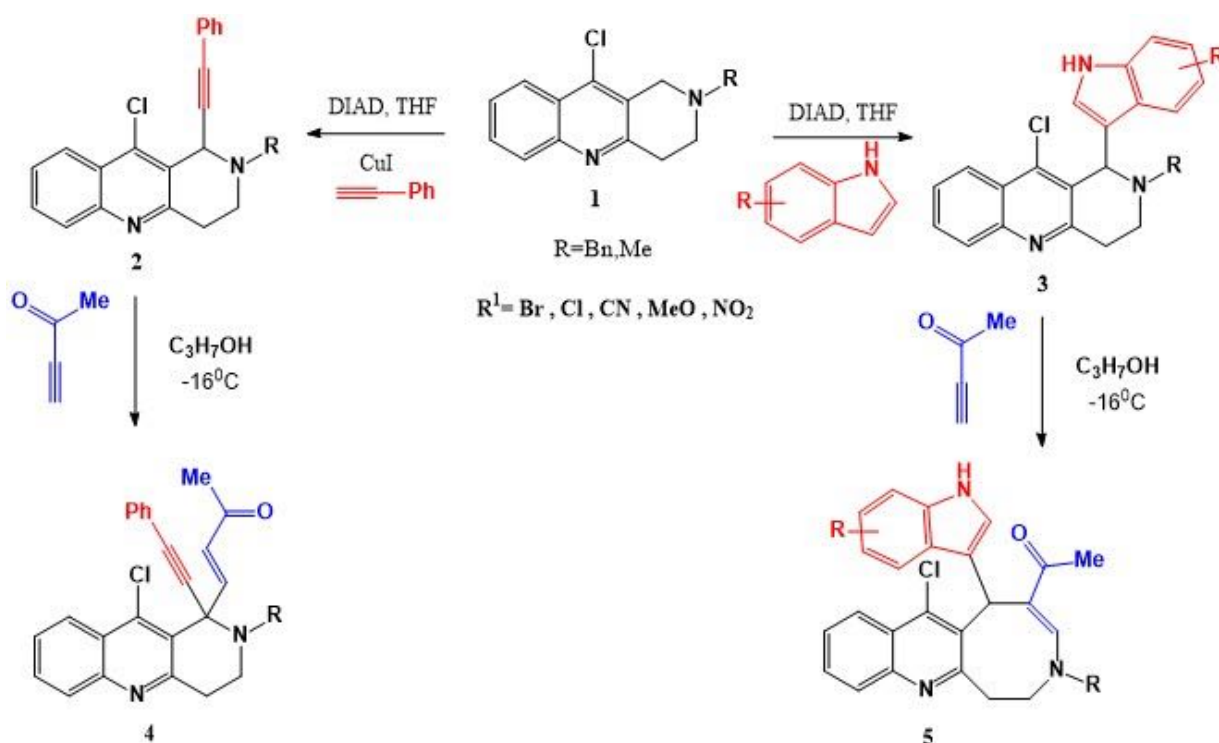
Самойлова А.А., Раеси Г. Р., Куликова Л.Н.

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: alina.alina.samoylova@mail.ru

Интерес к бензо[*b*][1,6]нафтридинам **1** вызван как родственностью их структуры такрину, так и высокой биологической активностью самих этих соединений. Однако функционализация этой системы, а именно введение индольного или фенилэтинильного фрагментов в тетрагидрапиридиновое кольцо значительно расширяет их потенциал как биологически активных соединений и раскрывает новые пути дальнейшей химической модификации. Так нами были получены 1-фенилэтинил и 1-индолилзамещенные бензо[*b*][1,6]нафтриридины **2** и **3**, которые далее изучались в реакциях с активированными алкинами. Установлено, что при взаимодействии 1-фенилэтинильных производных **2** ацетилацетиленом в результате перегруппировки по Стивенсу образуются 1-винилзамещенные бензонафтриридины **4**, в то же время при проведении аналогичной реакции с 1-индолилзамещенными производными **3** в результате расширения тетрагидрапиридинового фрагмента образуется новая гетероциклическая система - азино[4,5-*b*]хинолины **5**.



Масс- и ИК-спектры были зарегистрированы с использованием оборудования ЦКП ФХИ РУДН.



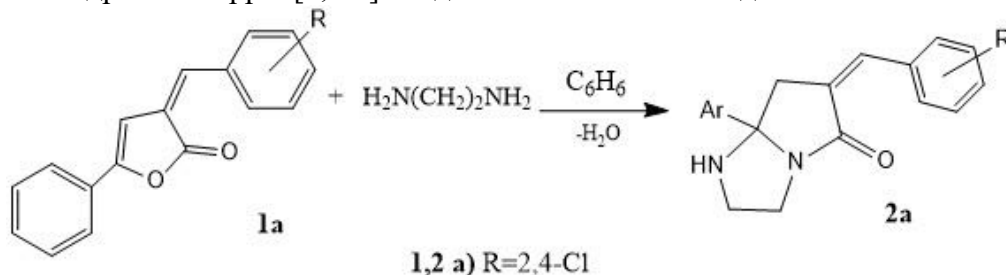
Взаимодействие 3-арилметилден-3Н-фуран-2-онов с N,N-бинуклеофильными реагентами**Сапатова М.О.,¹ Прокопчук А.А.,¹ Майорова О.А.²***Студент, 2 курс магистратуры*¹*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*²*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов российской академии наук, Саратов, Россия**E-mail: marina.sapatova@mail.ru*

Внимание к арилидензамещенным 3Н-фуран-2-онам с позиции теоретической и экспериментальной органической химии определяется структурными особенностями: – наличием нескольких электрофильных центров, что делает их ценными субстратами в синтезе разнообразных конденсированных гетероциклических систем и позволяет направленно переходить к соединениям заданного строения.

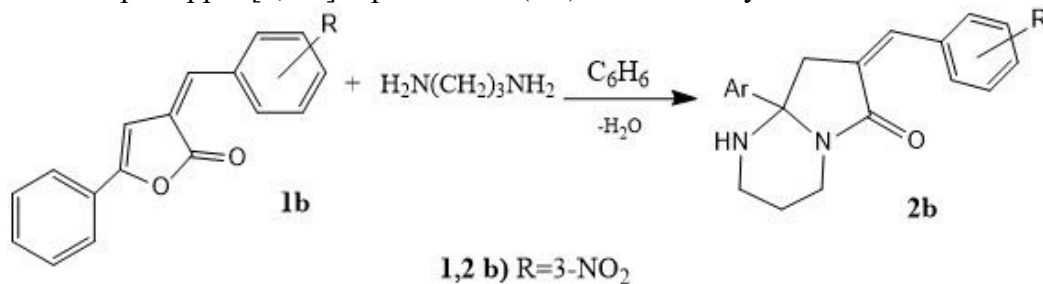
Нами были разработаны условия и изучено взаимодействие 3-арилметилден-3Н-фуран-2-онов (**1a,b**) с N,N-бинуклеофильными реагентами.

В качестве бинуклеофильных реагентов использовался 1,2-диаминоэтан, 1,3-диаминопропан.

Реакцию 3-арилметилден-3Н-фуран-2-онов (**1a,b**) с 1,2-диаминоэтаном проводили при кипении с насадкой Дина-Старка в среде абсолютизированном бензола при температуре 80 °С, в течении 3 часов. В результате выделены 6-(2,4-дихлорфенилметилден)-7а-фенилгексагидро-5Н-пиррол[1,2-а]имидазол-5-оны **2a** с выходами 60%.



В аналогичных условиях проведена реакция 3-арилметилден-3Н-фуран-2-онов (**1a,b**) с 1,3-диаминопропаном. Продукты реакции 7-(3-нитрофенилметилден)-8а-фенилгексагидропиррол[1,2-а]пиримидин-6(2Н)-оны **2b** получены с выходами 65 %.



Обсуждена схема процесса и установлен основной путь реакции образования соединения **2a,b**.

Состав и структура впервые полученных продуктов охарактеризованы с применением элементного анализа и современных физико-химических методов (ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C) спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-60038).

Электрохимическое окислительное С-О и N-О сочетание винил азидов с N-гидроксифталимидом

Сегидо О.О.¹, Федорова У.В.², Антонова Л.С.², Павельев С.А.¹, Терентьев А.О.^{1,2}

Аспирант, 1 год обучения

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

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

E-mail: segoleg@gmail.com

В настоящее время препаративная органическая электрохимия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей современной органической химии.[1] Среди всего разнообразия электрохимических процессов можно выделить малоизученную группу реакций, в которых участвуют стабилизированные O-центрированные N-окисльные радикалы.[2] Долгое время считалось, что электрохимическая генерация имид-N-окисльных радикалов в ходе анодного окисления и их дальнейшие селективные превращения сложно осуществимы ввиду их низкой стабильности в электрохимических условиях, а также их склонности к разложению.[3]

Реакции с участием винил азидов, в которых различные радикалы присоединяются к терминальному атому углерода кратной C=C связи с последующим выделением молекулы N₂ в последнее время активно исследуются. [4] Как правило, в результате такого процесса образуется иминильный радикал, который затем претерпевает серию превращений с образованием енаминов, кетонов, а также продуктов внутримолекулярной циклизации и гомо-сочетания. В настоящий момент не существует примеров селективных реакций

кросс-рекомбинации таких иминильных радикалов с другими радикальными частицами.

В настоящей работе было обнаружено, что имид-N-окисльные радикалы, генерируемые на аноде из N-гидроксифталимиды, селективно взаимодействуют с винил азидами с образованием O-замещённых оксимов с фрагментом N-O-N. Главной особенностью данной работы является образование новой N-O связи в ходе рекомбинации иминильного и имид-N-окисльного радикалов (схема 1).

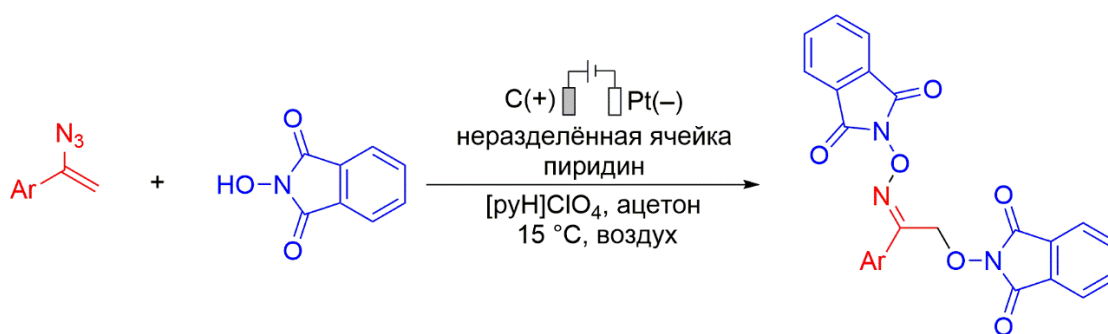


Схема 1. Электрохимическое сочетание винил азидов с N-гидроксифталимидом

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-29-08027.

Литература

1. Frontana-Uribe B. A. et al. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry //Green Chemistry. 2010, № 12(12). p. 2099-2119.
2. Nutting J. E., Rafiee M., Stahl S. S. Tetramethylpiperidine N-oxyl (TEMPO), phthalimide N-oxyl (PINO), and related N-oxyl species: electrochemical properties and their use in electrocatalytic reactions //Chemical reviews. 2018, № 118(9). p. 4834-4885.
3. UEDA C. et al. Reactivity of phthalimide-N-oxyl: a kinetic study //Chemical and pharmaceutical bulletin. 1987, № 35(4). p. 1372-1377.
4. Hayashi H., Kaga A., Chiba S. Application of vinyl azides in chemical synthesis: A recent update //The Journal of organic chemistry. 2017, № 82(23). p. 11981-11989.



Синтез амфифильных гликоконъюгатов на основе тритерпеновых кислот – перспективных агентов для адресной терапии первичного рака печени
Селезнев Е.И., Ямансаров Э.Ю., Белоглазкина Е. К.

Студент, 6 курс специалитета

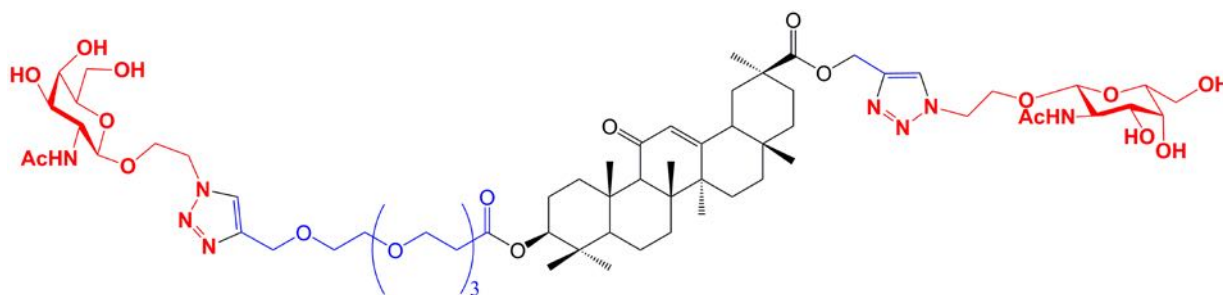
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: mixalarik@yandex.ru

Пентациклические тритерпеноиды – широко представленный в природе класс вторичных растительных метаболитов, обладающий большим спектром фармакологических свойств, включая цитотоксическую активность против клеток гепатоцеллюлярной карциномы (ГЦК) [1]. Однако, для данных соединений и их производных характерна плохая растворимость в воде и низкая стабильность в физиологических условиях, и, как следствие, неудовлетворительный фармакологический профиль. В результате пентациклические тритерпеноиды и их производные не используются для терапии онкологических заболеваний, в том числе ГЦК.

Для улучшения фармакологического профиля природных тритерпенов и разработки агентов терапии ГЦК на их основе в данной работе была использована система адресной доставки в опухолевые гепатоциты, нацеленная на асиалогликопротеиновый рецептор (ASGPR) [2].

Таким образом, в настоящей работе осуществлена модификация четырех исходных тритерпеноидов (урсоловой, олеаноловой, глицирретовой и бетулиновой кислот) с введением остатков N-ацетил-D-галактозамина (GalNAc) – известного лиганда ASGPR [3]. Для увеличения водной растворимости использовались этиленгликолевые линкеры с терминальной тройной связью. Финальная стадия гликоконъюгирования была осуществлена с помощью реакции (3+2)-азид-алкинового присоединения с азидопроизводным GalNAc. Для полученных амфифильных гликоконъюгатов планируется изучить биологическую активность (цитотоксичность, аффинность к ASGPR и др.) с целью анализа их фармакологического потенциала для селективной терапии ГЦК.



1. Dutta R., Mahato R. I. Recent Advances in Hepatocellular Carcinoma Therapy // Pharmacol. Ther. 2017. Т. 173. С. 106-117.
2. Majouga A.G., и соавт. Identification of Novel Small-Molecule ASGP-R Ligands // Curr. Drug Delivery. 2016. Т. 13. № 8. С. 1303-1312.
3. Springer A. D., Dowdy S. F. . GalNAc-siRNA Conjugates: Leading the Way for Delivery of RNAi Therapeutics // Nucleic Acid Ther. 2018. Т. 28. № 3. С. 109-118.



Синтез хромено[2,3-*b*]хроменов из 4*H*-хромен-3-карбальдегидов и 2-нафтолов**Семенова И.А., Осянин В.А., Осипов Д.В., Климошкин Ю.Н.**

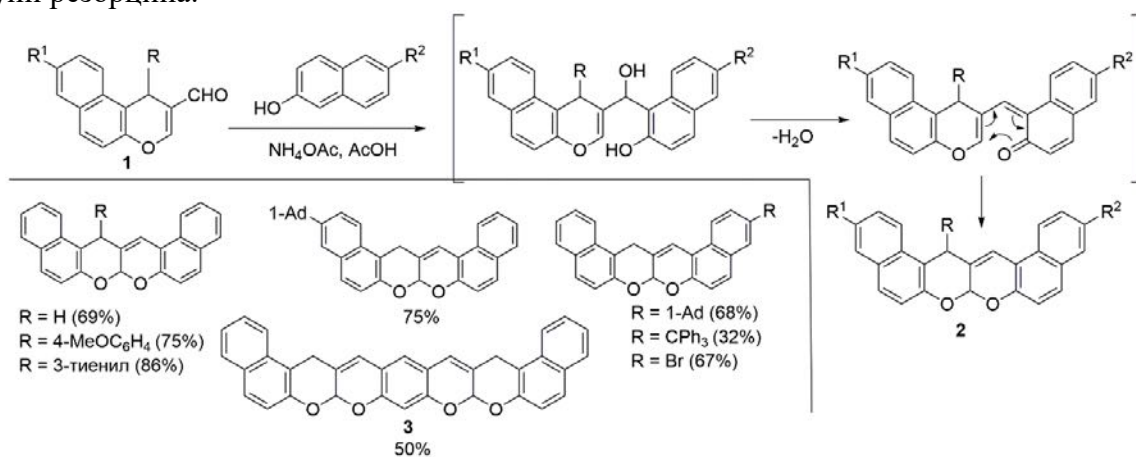
Аспирант, 2 года обучения

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: iri.semenova94@gmail.com

Одним из эффективных подходов к синтезу шестичленных кислород- и азотсодержащих соединений являются реакции формального [3+3]-циклоприсоединения, в том числе каскадные процессы, включающие конденсацию Кневенагеля с последующей 6*π*-электроциклизацией. Ранее при введении в данную реакцию 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов **1** с различными 1,3-дикарбонильными соединениями, например 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-оном, 4-гидрокси-6-метилпиридин-2(1*H*)-онами [1] и 4-гидрокситиокумарином [2] был получен ряд пирано[2,3-*b*]хроменов с хорошими выходами. Полученные таким образом гетероциклы, содержащие фрагмент пирано- и хромено[2,3-*b*]хроменов, представляют интерес с точки зрения изучения биологической активности, поскольку среди их природных аналогов обнаружены соединения с антибактериальными, противовоспалительными, противогрибковыми и противораковыми свойствами.

Настоящая работа направлена на синтез различных функционально-замещенных хромено[2,3-*b*]хроменов **2** путем введения хроменкарбальдегидов **1** и 2-нафтолов в реакцию формального [3+3]-циклоприсоединения. На примере 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегида и 2-нафтола установлено, что наилучшие выходы достигаются при использовании 2 экв. ацетата аммония. В этом случае выход целевого продукта достигает 69% через 8 ч. При введении в реакцию 1.5 экв. ацетата аммония выход составил 62%, но при этом время реакции увеличивается до 20 ч. Использование в качестве катализатора *p*-TSA вместо ацетата аммония приводит лишь к осмолению реакционной массы. В реакции резорцина с 2 экв. 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегида выделен симметричный продукт аннелирования **3** с участием обеих гидроксильных групп резорцина.

**Литература**

1. Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Semenova, I. A.; Korzhenko, K. S.; Lukashenko A. V.; Demidov O. P.; Klimochkin, Yu. N. Eco-friendly synthesis of fused pyrano[2,3-*b*]pyrans via ammonium acetate-mediated formal oxa-[3 + 3]cycloaddition of 4*H*-chromene-3-carbaldehydes and cyclic 1,3-dicarbonyl compounds // RSC Adv. 2020, V. 10(57). p. 34344-34354.
2. Semenova, I. A.; Osyanin, V. A.; Osipov, D. V.; Popova, Yu. V.; Demidov, O. P.; Klimochkin, Yu. N. Formal [3+3]cycloaddition reaction of 4-hydroxythiоcoumarin to 4*H*-chromene-3-carbaldehydes: synthesis of thiochromeno[3',4':5,6]pyrano[2,3-*b*]chromen-6-ones // Chem. Heterocycl. Compd. 2020, V. 56(9). p. 1218-1221.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-13-00421).

Синтез азиридинов на основе 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолов, содержащих фрагмент пиридина, и изучение их термических превращений

Сиднева В.В.¹, Реут К.В.¹, Кофанов Е.Р.¹, Панькова А.С.²

Аспирант

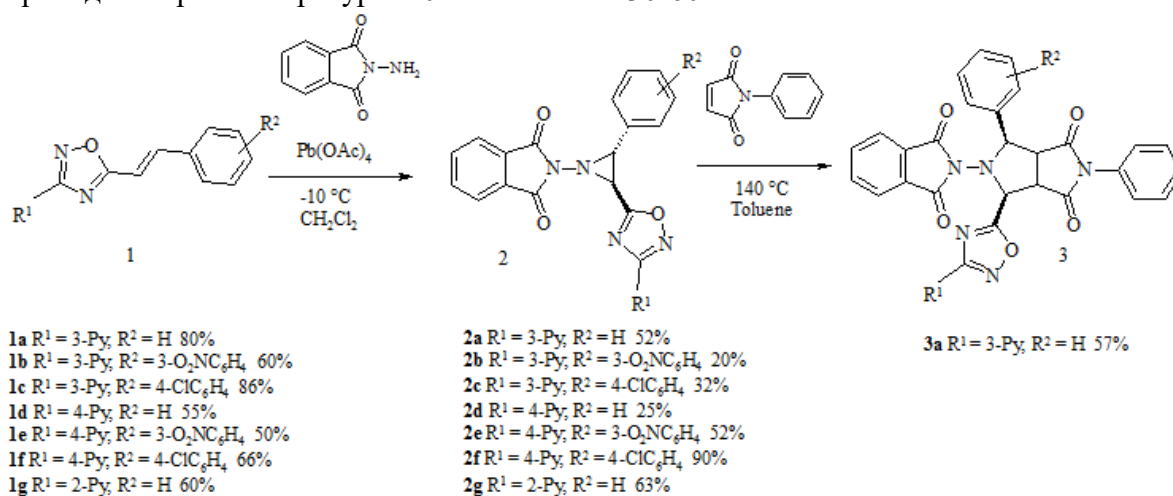
¹Ярославский государственный технический университет,
Институт химии и химической технологии, Ярославль, Россия

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

E-mail: sidneva-vera@mail.ru

Гетероциклические соединения проявляют широкий спектр биологической активности и широко применяются в науке и производстве. Наличие нескольких фармакофорных групп в молекуле является основанием для того, чтобы ожидать проявления у соединений как характерных для данных групп, так и новых полезных свойств. 1,2,4-Оксадиазолы проявляют анальгетические, антимикробные, противовоспалительные свойства, производные азиридина применяются в качестве противоопухолевых агентов.

Синтез азиридинов осуществляли в две стадии. На первой стадии по известной методике [1] синтезировали 1,2,4-оксадиазолы, содержащие *транс*-алкенильный фрагмент в положении С-5 и пиридиновый заместитель в положении С-3 (**1a-1g**). На второй стадии методом окислительного фталимидазиридинирования 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолов получены соответствующие *транс*-2,3-дизамещённые фталимидазиридины (**2a-2g**) [2]. Их синтезировали, окисляя *N*-аминофталимид тетраацетатом свинца в присутствии 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолов (**1**). Реакцию проводили при температуре -10 °С в течение 30-60 мин.



Азиридин **2a** нагревали при 140 °С в толуоле в присутствии *N*-фенилмалеимида [3]. В результате конротаторного разрыва связи С-С в молекуле азиридина с образованием 1,3-диполя и его последующего присоединения к *N*-фенилмалеимиду получается *цис*-4,6-дизамещённый продукт **3a**.

Строение и чистота полученных соединений подтверждены с помощью их ИК спектров и спектров ЯМР.

Литература

1. Tarasenko M. An efficient synthesis and antimicrobial evaluation of 5-alkenyl- and 5-styryl-1,2,4-oxadiazoles // ARKIVOC. 2018, part vii. P 458-470.
2. Beletskii E.V. Oxidative addition of *N*-Aminophthalimide to styryl-1,2,4-oxadiazoles // Russian Journal of Organic Chemistry. 2010, Vol. 46, № 5. P 678-684
3. Кузнецов М.А. Внутри- и межмолекулярные термические превращения 2-ацил- и 2-алкоксикарбонил-*N*-фталимидазиридинов // Химия гетероциклических соединений. 2011, № 2. С. 219-230.



Синтез производных кофейных кислот и исследование их активности в реакциях биолюминесценции

Сильвестрова А.А.¹, Андрианова А.А.², Палкина К.А.³, Осипова З.М.³

Студент, 1 курс бакалавриата

¹ НИУ ВШЭ, Химический факультет, Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет Фундаментальной Медицины, Москва, Россия

³ Лаборатория химии метаболических путей, Институт биоорганической химии им.
акад. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН, Москва

E-mail: silvestranna200288@gmail.com

Биолюминесценция – это способность живых организмов излучать свет в результате химической реакции. В некоторых живых существах свет выделяется в результате окисления кислородом субстрата, называемого люциферинном, при взаимодействии с ферментом-люциферазой. Биолюминесценция широко применяется для разработки новых аналитических методов в медицинских исследованиях, в том числе биоимиджинга живых клеток, тканей и организмов для изучения онкологических, сердечно-сосудистых, нейродегенеративных и других заболеваний [1].

В результате работы нашей лаборатории был изучен механизм свечения высших грибов [2]. Известно, что люциферинном в данном случае является 3-гидроксигиспидин. Максимум испускания наблюдается на длине волны около 538 нм. Ранее были получены синтетические аналоги люциферина, для которых было показано, что увеличение длины цепи сопряжения в молекуле люциферина приводит к смещению максимума испускания в красную область спектра [2], что открывает новые возможности применения данной люциферин-люциферазной системы в биоимиджинге *in vivo*.

В биологических системах 3-гидроксигиспидин образуется из кофейной кислоты в результате нескольких последовательных ферментативных реакций [3]. Невысокая биодоступность люциферина и его аналогов ограничивает возможности их применения в биоимиджинге. Генерация данных соединений *in vivo* может решить данную проблему. Задачей данной работы является синтез различных производных кофейной кислоты – прекурсоров аналогов люциферина высших грибов с модифицированными спектральными характеристиками и исследование их сродства к системе ферментов биосинтеза люциферина грибов.

Для большинства соединений была использована единая стратегия синтеза, состоящая из трех ключевых этапов. Первый этап заключается в защите полярных гидроксильных и amino-групп в исходном альдегиде. Введение карбоксильной группы и образование двойной связи E-конфигурации осуществлялось с помощью конденсации защищенного альдегида с малоновой кислотой по реакции Кнёвенагеля. Заключительным этапом синтеза стало удаление защитных групп по описанным в литературе методикам. В ходе работы было получено 7 соединений, которые были протестированы на способность вступать в реакции каскада синтеза люциферина на дрожжевых клетках, контролем выступала кофейная кислота.

Работа поддержана грантом Президента для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2605.2020.4.

Литература

1. Kaijzel E.L. и др. in *Chemiluminescence and Bioluminescence* / под ред. A. Roda. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011.
2. Kaskova, Z. M. *et al.* Mechanism and color modulation of fungal bioluminescence. *Sci. Adv.* **3**, e1602847 (2017).
3. Kotlobay, A. A. *et al.* Genetically encodable bioluminescent system from fungi. *Proc Natl Acad Sci* **115**, 12728–12732 (2018).



**Новый метод синтеза тетразоло[5',1':2,3][1,3,4]тиадиазепино[7,6-*b*]хинолинов****Скрыльникова М.А., Читадзе А.Э., Буторина П.Н.**

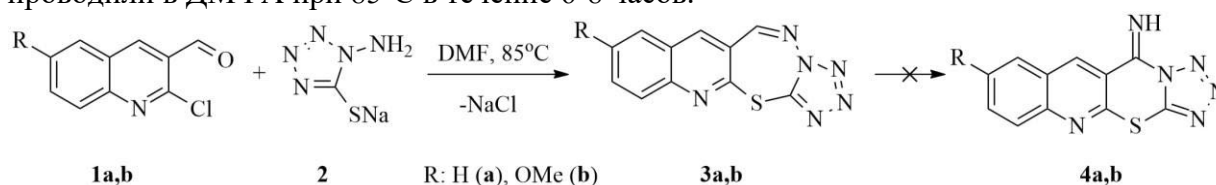
Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: mari954@mail.ru

Триазолотиадиазепины интересны с точки зрения их биологической активности. Так, они проявляют антимикробные, противогрибковые, противотуберкулезные свойства [1]. Их хинолиновые производные могут выступать в качестве селективных ингибиторов ферментов MetAP2 и NMT, способствующих развитию онкологических заболеваний [2]. Ближайшие аналоги – хинолинсодержащие тетразолотиадиазепины – также могут обладать огромным потенциалом в качестве биологически активных веществ, однако сведения о подобных соединениях по данным Reaxus отсутствуют.

Тетразоло[5',1':2,3][1,3,4]тиадиазепино[7,6-*b*]хинолины **3** получали взаимодействием 2-хлорхинолин-3-карбальдегидов **1** и 1-амино-1*H*-тетразол-5-тиолата натрия **2**. Реакцию проводили в ДМФА при 85°C в течение 6-8 часов.



Опираясь на данные статьи [3] можно было предположить перегруппировку тетразолотиадиазепинохинолинов, основанную на расщеплении связи N-N и образовании нитрильной группы с последующим замыканием цикла в тиазиноимин **4**. Также азометины, полученные из ароматических или гетероциклических альдегидов и 4-амино-1,2,4-триазола претерпевали данную перегруппировку при пиролизе (190-200°C) [4]. Подобное расщепление протекает тем легче, чем сильнее поляризована связь N-N, с одной стороны, и чем легче осуществляется депротонирование азометинового атома углерода, с другой. В соединениях **3** с обеих сторон азометиновой группы находятся сильные электроноакцепторы – тетразольный и хинолиновый фрагменты, которые предположительно могут снизить температуру пиролиза и сделать возможным перегруппировку в условиях проводимой нами реакции. Для определения структуры полученных соединений нами была использована DEPT(90)-спектроскопия ЯМР, а также двумерный эксперимент НМРС на ядрах ^1H - ^{13}C , которые подтвердили тиадиазепиновую структуру **3**.

Литература

1. Patel Dharati, S. A Novel One Pot Facile Synthesis of 1,2,4-Triazolo-1,3,4-Thiadiazepino Fused Coumarins and Their Antimicrobial and Antituberculosis Activity Studies / Dharati S Patel, [et al.] // Der Pharma Chemica. – 2017. – Vol. 9(3). – P. 10–15.
2. Shaikh, Saba Kauser J. Triazolothiadiazepinylquinolines as potential MetAP-2 and NMT inhibitors: Microwave-assisted synthesis, pharmacological evaluation and molecular docking studies / Saba Kauser J. Shaikh [et al] // Journal of Molecular Structure. – 2020. – Vol. 1203 (127445). – P. 1–36.
3. Prabhuswamy, B. Synthesis of linearly fused tetracyclic heterocycles through a novel base catalyzed intramolecular rearrangement involving scission of N-N bond / B. Prabhuswamy, Sarvottam Y. Ambekar // Journal Synthetic Communications. – 1999. – Vol. 29 (20). – P. 3487–3497.
4. Наумов, Ю. А. Перегруппировки, протекающие с разрывом N–N- или N–O-связей и образованием нитрильной группы / Ю. А. Наумов, И. И. Грандберг // Усп. хим., 1966. – № 35. – С. 21-42.



Гетерогенные *N*-гликоальбумины для распознавания раковых клеток в живом организме

Смирнов И.С.,¹ Замалиева Р.Р.,¹ Курбангалиева А.Р.,¹ Танака К.^{1,2,3,4}

Аспирант, 4 год аспирантуры

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²Кластер новаторских исследований RIKEN, Вако, Япония

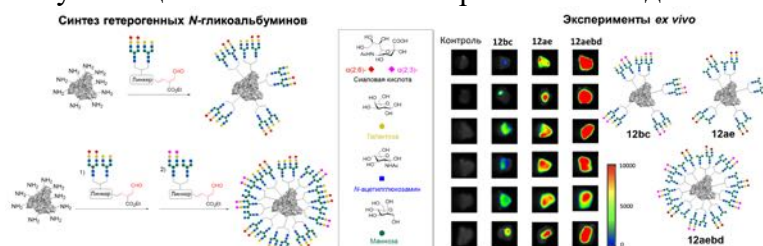
³Институт физико-химических исследований RIKEN, Вако, Япония

⁴Токийский технологический институт, Мэгуро, Япония

E-mail: IvSSmirnov@kpfu.ru

Поверхность клеток всех живых организмов покрывают конъюгаты гликанов с белками или липидами. Известно, что *N*-гликаны играют роль не только в таких хорошо известных процессах как поставка энергии или организация клеточного матрикса, но и в процессах межклеточного распознавания, иммунных процессах, бактериальной адгезии и многих других [1]. В основе процессов межклеточного распознавания лежит так называемый механизм «распознавания образов» гликанов. Несмотря на очевидную важность гликанов, прогресс в понимании их специфических функций ограничен сложностью и гетерогенностью данных соединений. В связи с этим огромными перспективами обладает синтез и изучение свойств гетерогенных гликопротеинов, несущих остатки нескольких различных гликанов. Именно с их помощью можно добиться большего подражания природным гликоконъюгатам клеточной стенки.

В данной работе предложена эффективная стратегия синтеза гетерогенных гликоальбуминов, содержащих фрагменты двух или четырех различных *N*-гликанов и способных селективно распознавать раковые клетки [2, 3]. В структуру азидсодержащего линкера сначала были введены фрагменты двух различных гликанов, далее полученные *N*-гликаназиды были иммобилизованы на флуоресцентно-меченый альбумин с помощью стратегии двух последовательных клик-реакций. Исследование эффективности распознавания раковых клеток HeLa, A549, HT29, VxPC3, MCF7 и SW620 *in vitro* полученной серией из 14 гетерогенных кластеров позволило выявить два гликокластера-лидера, на основе которых впервые синтезированы *N*-гликоальбумины с более высокой степенью гетерогенности, содержащие фрагменты четырех различных гликанов. В отношении последних в экспериментах *in vitro* оценена селективность их взаимодействия с различными линиями раковых клеток, а для клеток SW620 проведена флуоресцентная визуализация *ex vivo* и *in vivo* в организмах модельных мышей [3].



Работа выполнена за счёт средств Программы стратегического академического лидерства КФУ.

Литература

1. Varki, A. Biological roles of glycans // *Glycobiology*. 2017, №27(1). p. 3–49.
2. Latypova, L., Sibgatullina, R., Ogura, A., Fujiki, K., Khabibrakhmanova, A., Tahara, T., Nozaki, S., Urano, S., Tsubokura, K., Onoe, H., Watanabe, Y., Kurbanalieva, A., Tanaka, K. Sequential double “clicks” toward structurally well-defined heterogeneous *N*-glycoclusters: the importance of cluster heterogeneity on pattern recognition *in vivo* // *Advanced Science*. 2017, №4(2). Art. № 1600394.
3. Smirnov, I., Sibgatullina, R., Urano, S., Tahara, T., Ahmadi, P., Watanabe, Y., Pradipta, A. R., Kurbanalieva, A., Tanaka, K. A strategy for tumor targeting by higher-order glycan pattern recognition: synthesis and *in vitro* and *in vivo* properties of glycoalbumins conjugated with four different *N*-glycan molecules // *Small*. 2020, №16(46). Art. № 2004831.

Соединения платины, содержащие фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола

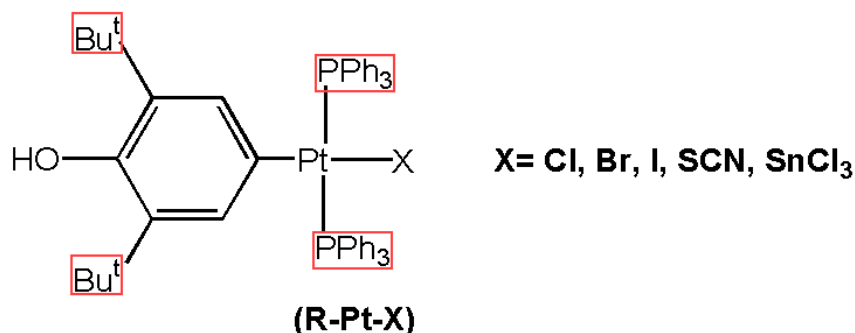
Смирнов Р.А., Антоненко Т.А.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: smirnovra270597@gmail.com

Соединения платины - цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин, широко применяются при лечении опухолевых заболеваний, но они обладают высокой токсичностью, тяжелыми побочными эффектами и медленно выводятся из организма. Одним из подходов, обеспечивающих снижение побочного действия противоопухолевых средств на здоровые клетки, является введение в структуру молекул соединений фрагментов, которые проявляют защитное антиоксидантное действие в здоровых клетках [1, 2]. Известно, что 2,6-диалкилфенолы являются биомиметиками природных витаминов Е, в частности, α -токоферола, и широко применяются как антиоксиданты и стабилизаторы.

Получена серия σ -арильных комплексов платины, содержащих фрагмент 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (**R**).



Исследована антиоксидантная активность соединений. Методом CUPRAC-теста установлено, что соединение **R-Pt-Cl** обладает наибольшей способностью к одноэлектронному восстановлению ($TEAC = 1.84 \pm 0.05$) по сравнению с **R-CH₃**, **R-Pt-Br** и стандартом - *тролоксом*. С помощью ДФПГ-теста обнаружено, что **R-Pt-Sn** ($EC_{50} = 69 \pm 4 \mu M$) является более активным по сравнению с комплексом **R-Pt-Cl** ($EC_{50} = 84 \pm 5 \mu M$).

Цитотоксичность соединений **R-Pt-Cl**, **R-Pt-Br** и **R-Pt-SCN** оценивали в МТТ-тесте на клетках рака толстой кишки человека (HCT-116), рака легких человека (A-549), аденокарциномы молочной железы человека (MCF-7) и определяли значения IC_{50} в сравнении с цисплатином. Обнаружено, что, в отличие от цисплатина, полученные соединения обладают меньшей цитотоксической активностью за счет *транс*-строения и влияния антиоксидантной группы 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Это открывает возможность дальнейшего исследования данных соединений платины как потенциальных противоопухолевых препаратов с более мягким действием на организм пациента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 19-53-26002), РНФ (19-13-0084).

Литература

1. Milaeva E. Metal-based antioxidants - potential therapeutic candidates for prevention the oxidative stress-related carcinogenesis // *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2011, 11, p. 2703–2713.
2. Antonenko, T.A., Shpakovsky, D.B., Vorobyov, M.A., Gracheva, Yu A., Kharitonashvili, E.V., Dubova, L.G., Shevtsova, E.F., Tafeenko, V.A., Aslanov, L.A., Iksanova, A.G., Shtyrlin, Yu G., Milaeva, E.R. Antioxidative vs cytotoxic activities of organotin complexes bearing 2,6-di-*tert*-butylphenol moieties // *Applied Organometallic Chemistry*. 2018, 32, p. e4381.



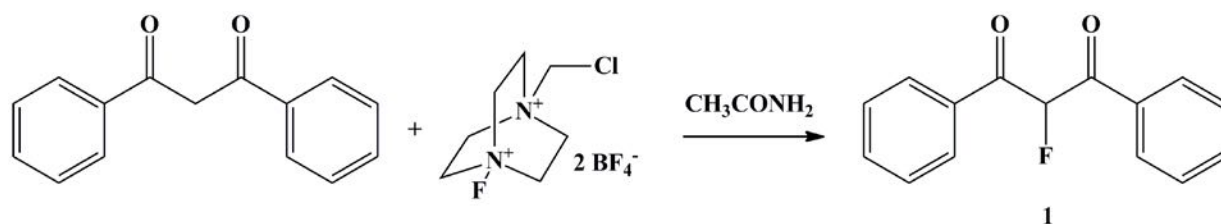
**Синтез и исследование 2,3-дициано-5,7-дифенил-6-фтор-1,4-дiazепина****П.Н. Смирнова, А.С. Малясова**

Инженер кафедры ХИТВМС

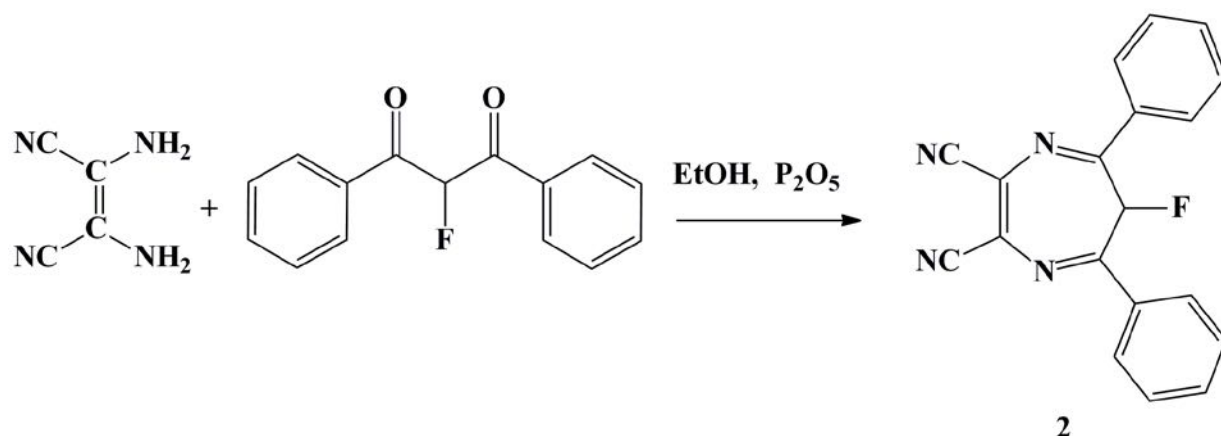
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

e-mail: bubnalla@yandex.ru

В ходе механохимического измельчения дибензоилметана с фторселектом в присутствии небольшого количества ацетонитрила, согласно методике [1], протекает органическая реакция, продуктом которой является 2-фтор-1,3-дифенил-1,3-пропандион **1** (дибензоилфторметан).



2,3-Дициано-5,7-дифенил-6-фтор-1,4-дiazепин **2** впервые получен на основе синтезированного выше галогенпроизводного дибензоилметана **1** и диаминомалеонитрила в присутствии P₂O₅ в этаноле.



Полученные соединения **1**, **2** выделены и охарактеризованы методами ИК-, ¹H ЯМР спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Литература

1. Howard J. L. et al. *Green Chemistry*. **2017**, 12(19), 2798-2802.



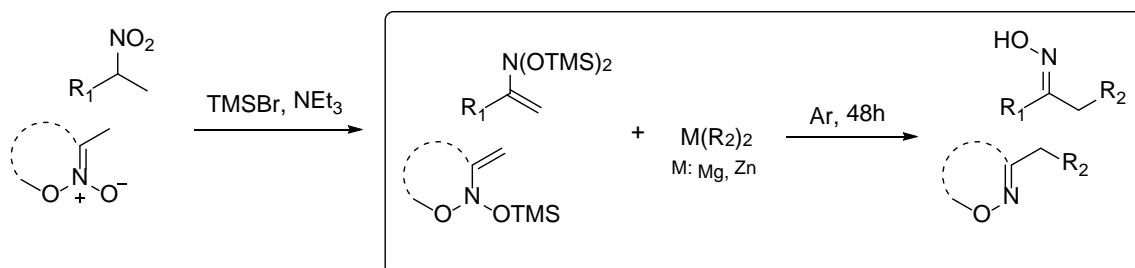
**Синтез оксимов по реакции *N,N*-бис(окси)енаминов с металлоорганическими соединениями: обращение традиционной полярности енаминов****Совдагарова Е.Р.^{1,2}, Сухоруков А.Ю.^{1,3}**

Студентка, 3 курс специалитета

¹ Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского, Москва, Россия² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия³ РЭУ им. Г. В. Плеханова, 115093, Москва, РоссияE-mail: liza.sovdagarova@gmail.ru

Синтез замещенных оксимов является актуальной задачей органической химии [1]. Оксимы обладают антивирусной, антибактериальной, противораковой активностью, входят в состав коммерческих препаратов, используются в качестве подсластителей и сорбентов. Также они могут быть использованы как исходные соединения для широкого спектра ценных органических продуктов.

В настоящей работе предложен новый подход к синтезу оксимов, основанный на реакции присоединения магний и цинк-органических соединений к *N,N*-бис(окси)енаминам. В этой реакции происходит нуклеофильное присоединение металлоорганического соединения к β-углеродному атому двойной С,С-связи с одновременным разрывом слабой связи азот-кислород. Таким образом, рассматриваемый процесс представляет собой инверсию традиционной полярности енаминов, которые обычно реагируют как β-С-нуклеофилы [2].



Проведено исследование влияния природы металлоорганического соединения, а также заместителей в субстрате на ход реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МД-1312.2020.3).

Литература

1. D. S. Bolotin, N. A. Bokach, M. Y. Demakova, V. Yu. Kukushkin, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13039.
2. A. Yu. Sukhorukov, A. D. Dilman, Tabolin A. A., Ioffe, S. L. *Synthesis*, **2017**, *49*, 3255.



Высокофлуоресцентные производные 3-пиридин-4H-хинолизин-4-онов**Соколов А.И., Балеева Н.С.**

Младший научный сотрудник

Институт биоорганической химии

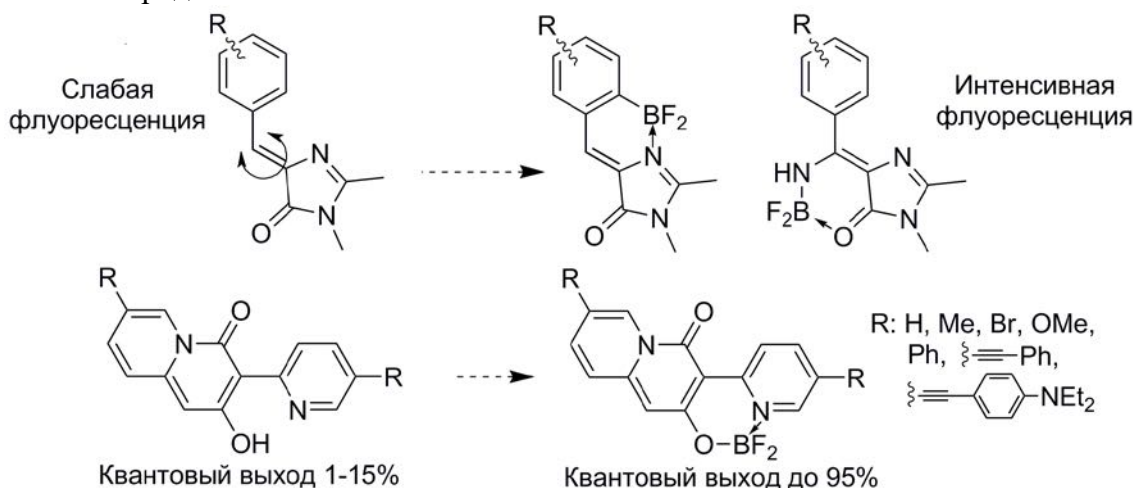
им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН (ИБХ), Москва, Россия

E-mail: tonychem@yandex.ru

Флуоресцентные красители являются незаменимым инструментом многих биологических исследований. Большое разнообразие задач, решаемых с помощью методов флуоресцентной микроскопии, требует разработки новых красителей с разными оптическими свойствами.

Ранее нами было показано, что производные хромофоров флуоресцентных белков, бензилиденимидазолы, могут быть использованы в роли флуоресцентных красителей. Было установлено, что подвижность бензилиденового фрагмента этих соединений приводит к безызлучательным процессам и низкому квантовому выходу флуоресценции. Однако внутримолекулярная фиксация дифторборильной группой приводит к многократному усилению флуоресценции [1,2].

В настоящей работе мы демонстрируем, что предложенная ранее фиксация также высокоэффективна и на примере производных 3-пиридин-4H-хинолизин-4-онов. Мы синтезировали ряд соединений, содержащих дифторборильную группу между атомами азота и кислорода.



Фиксированные производные отличаются высоким квантовым выходом флуоресценции относительно исходных соединений. Кроме того, одно вещество, содержащее аминогруппу в арилацетиленовом заместителе, демонстрирует высокий флуорогенный потенциал. Величина квантового выхода варьируется в зависимости от используемого растворителя от 1 до 95 %.

На основе полученных результатов можно прийти к выводу, что фиксированные пиридинхинолизины высокоперспективны в качестве основы для создания флуоресцентных и флуорогенных красителей.

Литература

1. Baranov M.S., Lukyanov K.A., Borissova A.O., Shamir J., Kosenkov D., Slipchenko L.V., Tolbert L.M., Yampolsky I.V., Solntsev K.M. Conformationally locked chromophores as models of excited-state proton transfer in fluorescent proteins // *J. Am. Chem. Soc.* 2012, №134 (13), p. 6025–6032.
2. Zaitseva S.O., Farkhutdinova D.A., Baleeva N.S., Smirnov A.Y., Zagudaylova M.B., Shakhov A.M., Astafiev A.A., Baranov M.S., Bochenkova A.V. Excited-state locked amino analogues of the green fluorescent protein chromophore with a giant Stokes shift // *RSC Adv.* №9, p. 8730–38734.



Необычное поведение стабилизированных сульфониевых илидов в реакции с диметилброммалеатом

Соколова А.Д.,¹ Белый А.Ю.,² Томилов Ю.В.²

Выпускник (специалист)

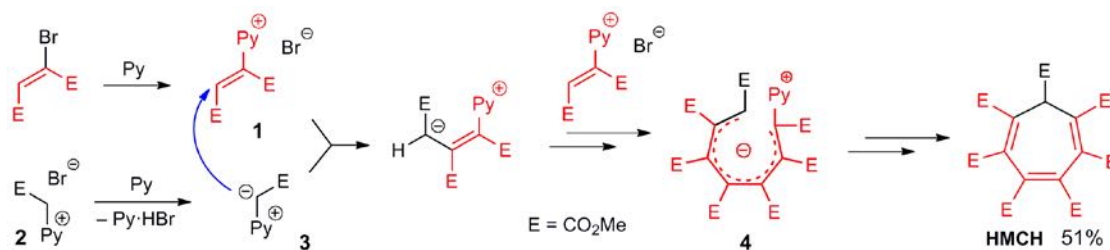
¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет инженерный химико-технологический, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

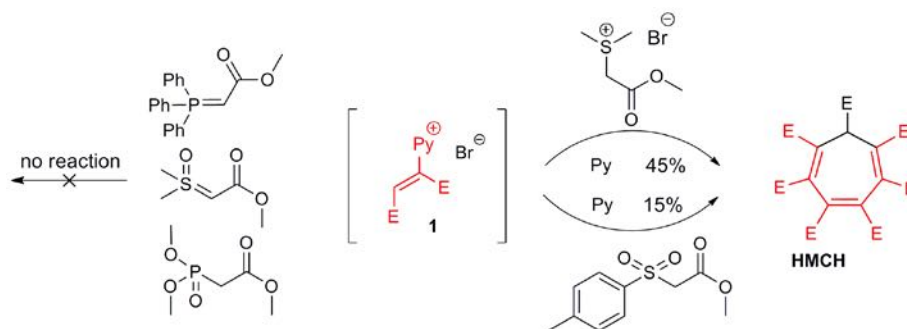
Москва, Россия

E-mail: alenasklva@gmail.com

Химия стабилизированных серных илидов в настоящее время изучена достаточно хорошо и уже успела войти в вузовские учебники химии. Так, основной сферой применения илидов сульфония является их реакция с акцепторами Михаэля, ведущая к образованию замещённых циклопропанов или гетероциклических соединений [1]. С другой стороны, ранее нами было показано, что илиды пиридиния в присутствии пиридина вступают в каскадную реакцию с диметилброммалеатом, приводя к образованию гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена (ГМЦГ). Ключевым интермедиатом этого процесса является бромид ди(метоксикарбонил)винилпиридиния **1**. На первой стадии пиридиниевая соль **2** депротонируется с образованием илида **3**, который последовательно присоединяет три молекулы интермедиата **1**, приводя к бетаину **4**, который после $\delta\pi$ -электроциклизации и отщепления пиридина превращается в ГМЦГ [2].



В рамках настоящего исследования мы показали, что стабилизированные илиды сульфония реагируют схожим образом, давая ГМЦГ с выходом 45%, что является одним из немногих примеров каскадных реакций с илидами серы. В данную реакцию вступают и сульфоны, правда с достаточно скромными выходами, в отличие от илидов сульфоксония, илидов фосфора и фосфонатов, которые в подобную реакцию не вступают вовсе.



Механизм данной реакции аналогичен представленному выше.

Литература

1. Payne G. B. Cyclopropanes from reactions of ethyl dimethylsulfuranylideneacetate with alpha, beta-unsaturated compounds //The Journal of Organic Chemistry. – 1967. – Т. 32. – № 11. – С. 3351–3355.
2. Belyy A. Y. et al. A New Simple Procedure for the Synthesis of Heptamethyl Cyclohepta-1, 3, 5-triene-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-heptacarboxylate //Synlett. – 2018. – Т. 29. – № 09. – С. 1157–1160.





Стирилпиридоны – перспективные органические соединения, обладающие твердофазной флуоресценцией

Сорокин С.П.

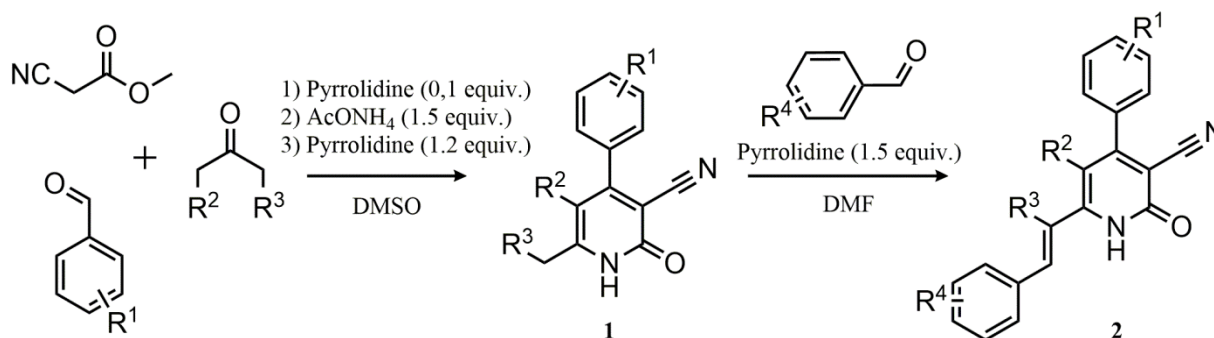
Студент, 1 курс магистратуры

Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова, химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: ssp_9999@mail.ru

В последнее время значительный интерес вызывают органические вещества, проявляющие твердофазную флуоресценцию, в связи с их широким применением в светодиодах (OLED) [1], лазерной фотонике [2], люминесцентных солнечных концентраторах [3]. Синтез органических соединений, обладающих такими оптическими свойствами, в отличие от неорганических и металлоорганических аналогов, можно отнести к "зеленой химии", так как он не подразумевает использование токсичных переходных и редкоземельных металлов. Поэтому, получение органических веществ с полезными фотофизическими свойствами, несомненно, является актуальной задачей, особенно, если их синтез малостадийный и включает использование легкодоступных реагентов.

В рамках данной работы был разработан синтез новых 4-Аг пиридонов **2**, обладающих сильной твердофазной флуоресценцией. Введение радикалов R^{1-4} различной природы и расположение заместителей R^1 и R^4 фенильных колец позволяют изменять оптические свойства данных соединений в широком диапазоне.



2a (orange): $R^1=4\text{-OCH}_3$, $R^2=\text{H}$, $R^3=\text{H}$, $R^4=4\text{-OCH}_3$

2b (yellow): $R^1=4\text{-OCH}_3$, $R^2+R^3=(\text{CH}_2)_2$, $R^4=4\text{-NO}_2$

Методика получения осуществляется в две стадии. Соединение **1** удается синтезировать по трехкомпонентному one-pot методу, используя метилцианоацетат с соответствующими альдегидами и кетонами, а целевое вещество **2** с выходами порядка 40% образуется при взаимодействии пиридонов **1** с альдегидами в системе ДМФА-пирролидин.

Литература

[1] Andrade, B. W.; Forrest, S. R. White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting. *Adv. Mater.* 2004, 16, 1585-1595.

[2] Kuehne, A. J. C.; Gather, M. C. Organic Lasers: Recent Developments on Materials, Device Geometries, and Fabrication Techniques. *Chem. Rev.* 2016, 116, 12823-12864

[3] Sol, J. A. H. P.; Timmermans, G. H.; van Breugel, A. J.; Schenning, A. P. H. J.; Debije, M. G. Multistate Luminescent Solar Concentrator "Smart" Windows. *Adv. Energ. Mat.* 2018, 8, 1702922.





Гликозилирование 4-(1-адамантил)бензойной кислоты 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилхлоридом

Спиридонова А.В., Карлова А.Ф., Красникова Н.В.

Магистрант 2 года обучения

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

E-mail: spiridonova_sashulya@mail.ru

Лекарственные средства на основе гликозидов обладают рядом преимуществ, в том числе низкой токсичностью и высокой биодоступностью, что позволяет их использовать в качестве перспективных пролекарств [1]. Также при введении углеводного фрагмента увеличивается водорастворимость лекарственного средства, что важно при его прохождении по системному кровотоку.

Хорошо известны биологически активные соединения, содержащие ядро адамантана, которые обладают широким спектром фармакологической активности, например, противовирусной, нейропротекторной, анальгетической, иммуностимулирующей и т.д. [2]. В этих соединениях липофильный фрагмент адамантана способствует не только увеличению проницаемости молекул через клеточные мембраны, но и оказывает значительное влияние непосредственно на фармакологический профиль самой лекарственной субстанции.

Ранее были синтезированы и исследованы фармакологические свойства некоторых производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты [3]. В настоящей работе стояла задача разработать метод введения фрагмента глюкозы в молекулу 4-(1-адамантил)бензойной кислоты с целью получения соединения, обладающего улучшенной биологической активностью в сочетании с низкой токсичностью.

Ранее нами были разработаны усовершенствованные методы синтеза широко применяемых гликозилирующих агентов: 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилгалогеноз и 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α,β -D-глюкопиранозы [4,5]. Установлено, что наиболее экономичным является синтез 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилхлорида, который в отличие от 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α,β -D-глюкопиранозы, образуется в виде α -аномера.

Реакцию *O*-гликозилирования проводили при нагревании и постепенном добавлении гликозилирующего агента к суспензии 4-(1-адамантил)бензоата серебра в ацетонитриле при перемешивании в течение 20 ч. Строение и чистота полученного соединения подтверждены методами ТСХ, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Литература

1. Qandil, A.M. Prodrugs of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs), More Than Meets the Eye: A Critical Review // *Int. J. Mol. Sci.* 2012, Vol. 13. p. 17245- 17274.
2. Wanka, L., Iqbal K., Schreiner P.R. The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives // *Chem. Rev.* 2013, Vol. 113. p. 3516–3604.
3. Пат. 2 417 988 РФ, МПК-2006.01 С 07 D 233/66, С 07 D 233/64, С 07 D 209/14, С 07 С 233/87, С 07 С 323/29. Фармацевтически приемлемые соли (S)-N-[4-(1-адамантил)бензоил]- α -аминокислот и способы их получения / Красников С.В.; заявитель и патентообладатель Красников С.В. – №2009125310/04; заявл. 02.07.09; опубл. 10.05.11, Бюл. № 13.
4. Спиридонова А.В., Красникова Н.В., Красников С.В. Улучшенный способ синтеза 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилгалогеноз и 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α,β -D-глюкопиранозы – гликозилирующих агентов различных биологически активных соединений // *Известия Саратовского университета. Новая Серия. Серия Химия. Биология. Экология.* 2020, Том 2, №2. с. 131-136.
5. Krasnikova N.V., Krasnikov S.V., Spiridonova A.V. Glycosylation of Amino Acid Derivatives of 4-(1-Adamantyl)benzoic Acid – Potential Prodrug of NSAIDs // *XI International Conference on Chemistry for Young Scientist «Mendeleev 2019».* Санкт-Петербург, 2019. p. 282.



Новый сверхмощный рН-чувствительный молекулярный переключатель на основе ортофторбензилиденанилина

Станишевский В.В.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: Styladislav@yandex.ru

В последние годы активно продолжается изучение внутримолекулярных водородных в конформационно-лабильных системах. Особое место занимают системы, в которых происходит перестройка конформации молекулы при изменении кислотности среды. Такие системы могут использоваться при конструировании рН-чувствительных молекулярных переключателей [1]. Задача исследования состоит в оценке прочности внутримолекулярной водородной связи и её вклада в изменении конформации молекулы, при образовании водородной связи с атомом фтора.

В качестве модельного соединения нами был выбран о-фторбензилиденанилин, поскольку взаимное расположение фрагментов способствует образованию внутримолекулярной водородной связи (схема 1). Мы провели расчет сечения ППЭ - поверхности потенциальной энергии о-фторбензилиденанилина и его протонированной формы вокруг двугранного угла φ ($C_1-C_2-C_3-N$), рис.1. Хорошо видно, что положение глобального минимума молекулы изменяется при переходе к протонированной форме, что объясняется образованием прочной внутримолекулярной водородной связи между атомами фтора и водорода кватернизованного атома азота.

Е, ккал/моль

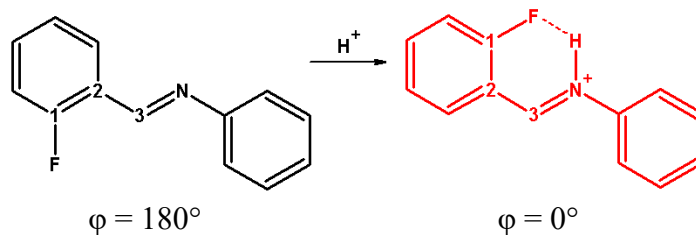
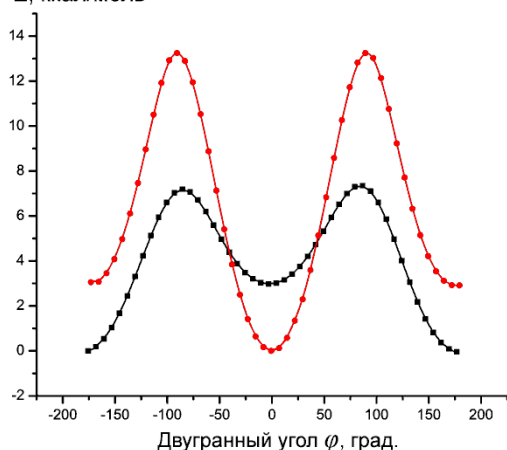


Рис. 1. Сечение ППЭ.

V3LYP, 6-311++g(2d,p)

Схема 1. Изменение конформации

о-фторбензилиденанилина при протонировании.

Согласно расчётам, расстояние между атомами фтора и водорода составляет примерно 1.98 Å, что может найти свое отражение в спектрах ЯМР в виде возникновения КССВ в результате образования водородной связи.

Для оценки значения КССВ ${}^5J_{F-H}$ нами синтезирован $[{}^{15}N]$ о-фторбензилиденанилин. В отличие от изотопа ${}^{14}N$, имеющего спин 1 и, следовательно, электрический квадрупольный момент, что ведет к сильному уширению сигналов в спектрах ЯМР, азот ${}^{15}N$ имеет спин $1/2$ и спектры ЯМР ${}^{15}N$ характеризуется узкими линиями. Так из спектров ЯМР 1H $[{}^{15}N]$ о-фторбензилиденанилина была определена КССВ ${}^5J_{F-H} = -1.32$ Гц.

По нашим оценкам, энергия молекулярного переключателя этого типа составляет ~ 7 ккал/моль, что является рекордным значением для молекулярных переключателей, на основе производных бензилиденанилина.

Литература

1. Samoshin V.V., Brazdova B., Chertkov V.A., Gremyachinskiy D.E., Shestakova A.K., Dobretsova E.K., Vatlina L.P., Yuan J., Schneider H.J. Trans-2-aminocyclohexanols as pH-triggered molecular switches // ARKIVOC. 2005. № 4. p. 129.

Первый пример окислительного сочетания [3.2.2]циклазинов**Стариков А.С., Бородачев А.В.**

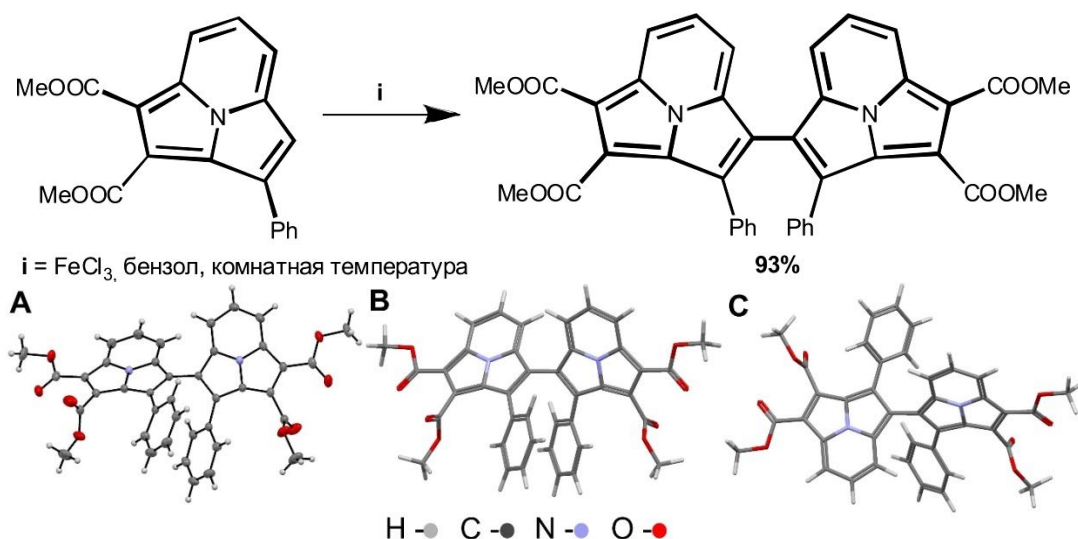
Аспирант

Институт Физиологически Активных Веществ РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: andreistarikov1994@mail.ru

[3.2.2]Циклазины обладают интенсивным поглощением в УФ-диапазоне, которое при расширении π -электронной системы может смещаться в видимую область вплоть до ~ 530 нм [1]. Некоторые структурные аналоги [3.2.2]циклазинов проявляют свойства синих и зеленых флуоресцентных материалов [2;3]. Так, в одной из недавних работ [4] нами показано, что производные [3.2.2]циклазин-1,2-дикарбоновых кислот обладают хорошими фотофизическими характеристиками и перспективы в качестве материалов для OLED устройств и визуализации биологических объектов.

В рамках данной работы нами была проведена реакция окислительного сочетания и впервые получен ковалентный димер 1,2-дикарбометокси-3-фенил[3.2.2]циклазина.



Установлено, что реакция протекает региоселективно с хорошим выходом при комнатной температуре с образованием C_4 - C_4' связи. Структура получаемого димера доказана методами двумерной ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и PCA (A). Методом квантово-химического моделирования на BP86/def2-SVPP уровне теории (B,C) показана электроноизбыточная природа и выраженная локализация наименьшего значения энергии ионизации при C_4 . Полученный димер обладает высоким значением квантового выхода флуоресценции (38%) при значительном Стоксовом сдвиге (2907 cm^{-1}).

Литература

1. Shigemitsu Y. et al. Electronic Spectra of Cycl[3.3.2]azine and Related Compounds: Solvent Effect on Vibronic Couplings // *J. Phys. Chem.* **2012**. 116. 9100–91093.
2. Mitsumori T. et al. Synthesis and Properties of Highly Fluorescent Indolizino[3,4,5-ab]isoindoles // *J. Am. Chem. Soc.* **2004**. 126. 16793–16803.
3. Shen Y.-M. et al. Synthesis and Emitting Properties of the Blue-Light Fluorophores Indolizino[3,4,5-ab]isoindole Derivatives // *Eur. J. Org. Chem.* **2007**. 22. 3718–3726.
4. Starikov A.S. et al. Synthesis of 1,2-Dicyano-3-arylcycl[3.2.2]azines – First 1,2-Dicarbonitriles Based on Cyclazine Heterocycle // *Eur. J. Org. Chem.* **2020**. 36. 5852–5856.

Стереоспецифичное взаимодействие салициловых альдегидов с N-алкилпиперидонами в присутствии органокализаторов.

Степанищев А.В., Левицкая Д.Д., Куликова Л.Н.

Студент, 3 курс бакалавриата

Российский университет дружбы народов,

Факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

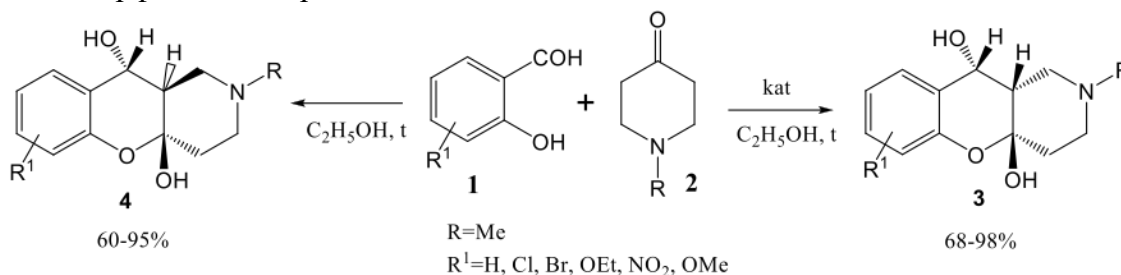
E-mail: alexandrstepanischev@yandex.ru

Ранее нами было показано, что замещенные 1,2,3,4-тетрагидрохромено[3,2-c]пиридины являются мультилигандными соединениями, проявляющие биологическую активность против различных мишеней, участвующих в возникновении и прогрессировании болезни Альцгеймера (БА), таких как ацетил- и бутирилхолинэстеразы (AChE и BChE), моноаминоксидазы (MAO), участвуют в агрегации β -амилоида (A β). [1]

Продолжая работу в данном направлении, мы обнаружили, что реакции замещенных салициловых альдегидов **1** с N-алкилпиперидонами **2** в присутствии органокализаторов в кипящем этаноле приводит к образованию полуацетала **3**. Азадекалиновая система двух неароматических шестичленных циклов соединения **3** находится в цис-сочленение, таким образом, в реакции диастереоселективно образуется продукт с относительной 4aR*,10S*,10aR* конфигурацией асимметрических центров.

При проведении аналогичных реакций без добавления органокализаторов образуется термодинамически более выгодная транс-азадекалиновая система. Таким образом, диастереоселективно получают полуацетали **4** с относительной 4aR*,10S*,10aS* конфигурацией асимметрических центров.

В качестве органокализаторов в данной работе использовались D- и L-пролин, L-цистеин, морфолин, пиперидин.



Молекулярные структуры соединений **3** и **4**.

Литература

1. R. Purgatorio, L. N. Kulikova, L. Pisani, M. Catto, M. Candia, A. Carrieri, S. Cellamare, A. De Palma, A. A. Beloglazkin, G. R. Raesi, L. G. Voskressensky, C. D. Altomare. «Scouting around 1,2,3,4-Tetrahydrochromeno[3,2-c]pyridin-10-ones for Single- and Multi-target Ligands Directed towards Relevant Alzheimer's Targets», ChemMedChem 10.1002/cmdc.202000468.

**Реакции 1,3,2-диоксафосфинин-4-онов с илидами фосфора****Степанова Е.Е.,¹ Ивкова Г.А.,¹ Миронов В.Ф.²**

Студент, 5 курс специалитета

¹Казанский федеральный университет,

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

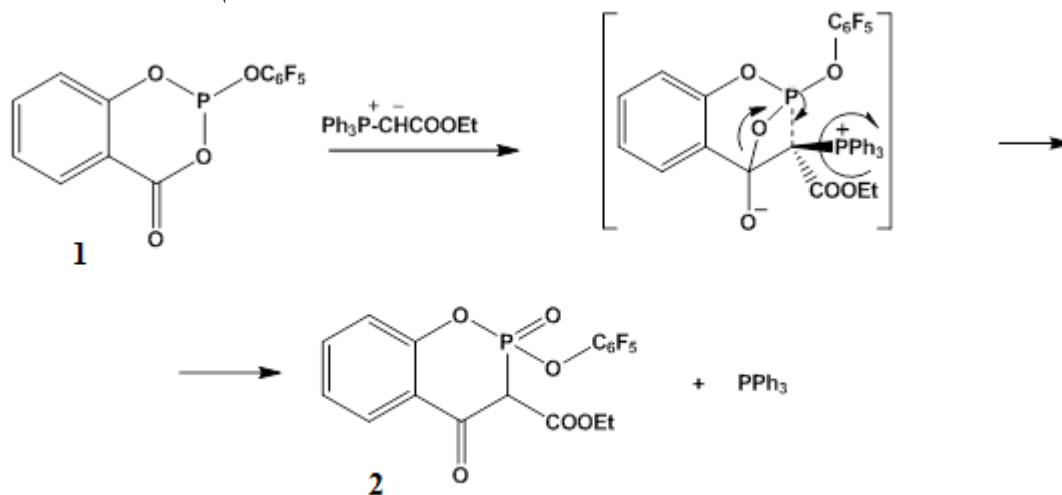
²Институт органической и физической химии КазНЦ РАН

Казань, Россия

E-mail: sltiez@mail.ru

Химия органических соединений фосфора, содержащих связи фосфор-углерод, вызывает большой интерес. Это связано с устойчивостью Р-С связи в реакциях гидролиза, окисления и восстановления. Фосфониевые кислоты могут служить аналогами природных фосфатов. Также они входят в состав инсектицидов, фунгицидов, лекарственных препаратов. Фосфорсодержащие гетероциклы гидроксикарбоновых кислот обладают уникальным строением с точки зрения синтетических возможностей. Одновременное присутствие нуклеофильного трёхвалентного фосфора и подвижного сложноэфирного фрагмента позволяют им вступать в реакции и с электронодонорными и электронодефицитными молекулами. Специфичность строения и уникальность илидов фосфора востребованы в органическом синтезе. В частности, вовлечение их в процессы циклизации позволяет прогнозировать синтез таких соединений (в особенности моделей сложных биологических объектов), которые другими методами получить либо очень сложно, либо невозможно. [1-3]

В ходе реакции циклических фосфитов с илидами фосфора с высокой степенью регио- и стереоселективности образуется гетероцикл с новой Р-С связью. Мы предполагаем, что первоначальная атака карбанионного центра илида фосфора на углерод ангидридного фрагмента салицилфосфита приводит к раскрытию исходного гетероцикла и заканчивается образованиями фосфорильной группы, новой Р-С связи и замыканием в новый цикл.

**Литература**

1. Колодяжный, О.И. Химия илидов фосфора // Киев: Наукова думка. – 1994. — 558 с.
2. Миронов, В.Ф. Реакция с 2-R-4-оксо-5,6-бензо-1,3,2-диоксафосфоринанов с гексафторацетоном. Простой синтез функционально замещенных фторсодержащих фосфепанов // Ж. общ.химии. - 1991. - Т. 61, № 10. - С. 2150-2154.
3. Spencer, E.C., The synthesis and structural characterization of the mercury(II) halide complexes of the phosphorus ylide carbethoxymethylenetriphenylphosphorane // Journal of Organometallic Chemistry. - 2007. – № 692 – P.1081-1086.





Синтез водорастворимых производных пиллар[5]арена и их самосборка с поливинилтетразолсодержащими полимерами

Стойков Д.И., Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: da.stoykov@mail.ru

Полимеры на основе поливинилтетразола открывают новые возможности для получения современных материалов. Поливинилтетразолы находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов, биологически активных веществ, катализаторов, сорбентов, загустителей, а также проявляют ряд других практически полезных свойств [1]. Однако полимерные композиции на основе поливинилтетразолов не образуют устойчивых наноразмерных агрегатов, что ограничивает их применение [2]. Для решения этой проблемы применяются полифункциональные супрамолекулярные платформы. На сегодняшний день одной из перспективных и активно развивающихся областей данного направления является синтез пиллараренов и изучение их способности формировать супрамолекулярные ансамбли. Пилларарены - это представители класса парациклофанов, представляющие собой фрагменты пара-гидрохинона, соединенных между собой метиленовыми мостиками [3, 4].

В данной работе мы сообщаем о первом примере применения производных пиллар[5]арена, содержащих фрагменты 2-амидоэтанола и 3-амидопропанола, для формирования совместного с поли-5-винилтетразолом и поливинил(тетразол-5-ил)этиловым эфиром стабильных водорастворимых наночастиц. Структура полученных макроциклов была установлена комплексом физико-химических методов. Методами динамического светорассеяния, электронной спектроскопии поглощения, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и двумерной спектроскопии ЯМР NOESY ^1H - ^1H показано взаимодействие синтезированных макроциклов с поливинил(тетразол-5-ил)-этиловым эфиром. Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-2499.2020.3).

Литература

1. Алешковский И.А. Внутренняя миграция населения в современной России. М.: ТЕИС. 2007. Кижняев В. Н., Верещагин Л. И. Винилтетразолы. Синтез и свойства. //Успехи химии. 2003, №72, с. 159.
2. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Житов Р.Г., Пройдаков А.Г., Крахоткина Э.А. Вынужденное смещение поли-5-винилтетразола с полимерами на основе виниловых мономеров // Высокомолек. соед. Б. 2015. Т. 57, № 5, с. 363-370.
3. Ogoshi T., Kakuta T., Yamagishi T. A. Supramolecular neuromuscular blocker inhibition by a pillar[5]arene through aqueous inclusion of rocuronium bromide // Angew. Chem., 2019, №131, p. 2219.
4. Mostovaya O. A., Padnya P. L., Shurpik D. N., Vavilova A. A., Evtugyn V. G., Osin Yu. N., Stoikov I. I. Iminodiacetic Derivatives of *p*-tert-Butylthiacalix[4]arene: Synthesis and Influence of Conformation on the Aggregation with Bismarck Brown Y// Macroheterocycles, 2017, №10, p.154.



**Синтез нового 10,11-дидегидро аналога эптоилона D****Сунагатуллина Г.Р., Лоза В.В.**

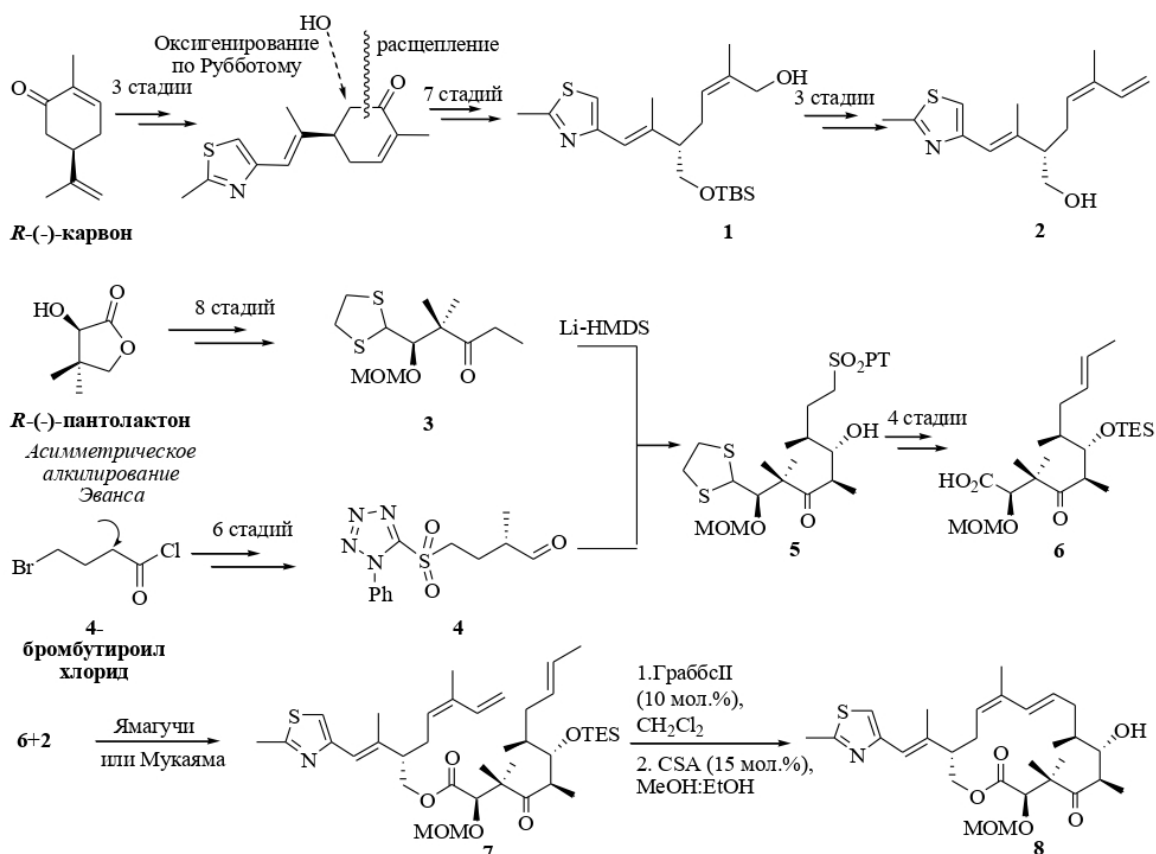
Аспирант 4 года обучения

Уфимский институт химии Уфимского Федерального исследовательского центра

Российской академии наук, Уфа, Россия

E-mail: gsunagatullina95@mail.ru

Эптоилоны (Еро) - таксолуподобного действия макролиды – представляют интерес в качестве основы (scaffold) в дизайне и синтезе новых структур с высокой противоопухолевой активностью. В данной работе мы описываем синтез нового 10,11-дидегидро аналога эптоилона D [1]. В основу синтеза принят линейный подход, предполагающий поэтапное сочетание отдельно приготовленных хиральных субъединиц, которые были синтезированы по ранее разработанным схемам из коммерчески доступных *R*-(-)-карвона, *R*-(-)-пантолактона, γ -бутиролактона и оксазолидин-2-она Эванса. Полученные спирт **2** и кислота **6** были испытаны в стандартных условиях межмолекулярной этерификации по Ямагучи и в реакции Мукаяма. С использованием реагента Мукаямы удалось достичь приемлемого выхода **7** (45%), который ввели в RCM – реакцию в условиях высокого разбавления (10 мМ) и после обработки реакционной массы, ожидаемый продукт циклизации **8** выделили с выходом 45%.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90039).

Литература

1. Валеев Р.Ф., Сунагатуллина Г.Р., Лоза В.В., Лобов А.Н., Мифтахов М.С. Синтез нового 10,11-дидегидро аналога эптоилона D. ЖОрХ. 2021, в печати.



Изучение взаимодействия гидрастинина с индолом и строение полученных продуктов

Сухова А.С., Добренко М.А.

Студент, 1 курс магистратуры,¹ инженер-технолог²

¹ Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-клинический центр токсикологии имени академика С.Н. Голикова Федерального медико-биологического агентства», Санкт-Петербург, Россия

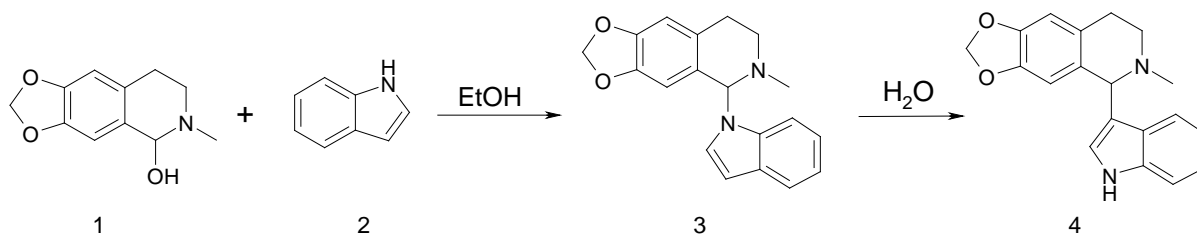
E-mail: stacy5299n@gmail.com

Гидрастинин (**1**), или 6-метил-5,6,7,8-тетрагидро[1,3]диоксол[4,5-g]изохинолин-5-ол, – природный алкалоид, относящийся к группе изохинолиновых псевдооснований. Используется в медицине в качестве местного кровоостанавливающего средства, усиливающего работу сердца и оказывающего сильное сосудосуживающее действие, а также может использоваться при лечении приступов эпилепсии, поскольку снижает возбудимость коры головного мозга и обладает противосудорожным действием [1].

При этом гидрастинин (**1**) является перспективным синтоном для получения различных алкалоидоподобных изохинолиновых систем, перспективных для биоскрининговых исследований. В настоящей работе было изучено взаимодействие гидрастинина (**1**) с индолом (**2**). Как и изохинолины, производные индола представляют значительный интерес, так как ядро индола лежит в основе структуры триптофана, серотонина, мелатонина и многих других природных соединений.

Известно, что алкалоид котарнин, аналог гидрастинина (**1**), взаимодействует с индолом, образуя 1-дигидрокотарнилиндол [2]. В настоящей работе мы установили, что при взаимодействии гидрастинина (**1**) с индолом (**2**) в водном этаноле в мягких условиях образуется 1-гидрастининлиндол (**3**). Вероятно, алкилирование индола протекает по общему механизму реакции Манниха, где электрофильной частицей является дигидроизохинолиниевый катион, образующийся в результате протонирования и дегидратации гидрастинина (**1**).

Также было обнаружено, что в более жестких условиях соединение (**3**) перегруппировывается с образованием 3-гидрастининлиндола (**4**).



Строение и чистота полученных соединений (**3**) и (**4**) были установлены с помощью методов ¹H ЯМР и ТСХ.

Таким образом, взаимодействие гидрастинина (**1**) с индолом (**2**) может служить подходом к синтезу оригинальных индоло-изохинолиновых систем, перспективных для фармакологического скрининга.

Литература

1. Эпилепсия глазами ученых XIX века / М.М. Одинак, Д.Е. Дыскин, М.Ю. Прокудин [и др.]. // Эпилепсия и пароксизмальные состояния. 2013. №3. С. 76-82.
2. Краснов К.А., Карцев В.Г. Взаимодействие котарнина с производными индола и перегруппировка 1-индолил-котарнинов // Ж. Органической Химии. 2002. Т 38. №3. С. 451-456.



Синтез новых макроциклических лигандов для радиофармпрепаратов

Тарасенко О.В.¹, Шукина А.А.², Зубенко А.Д.²

Студент

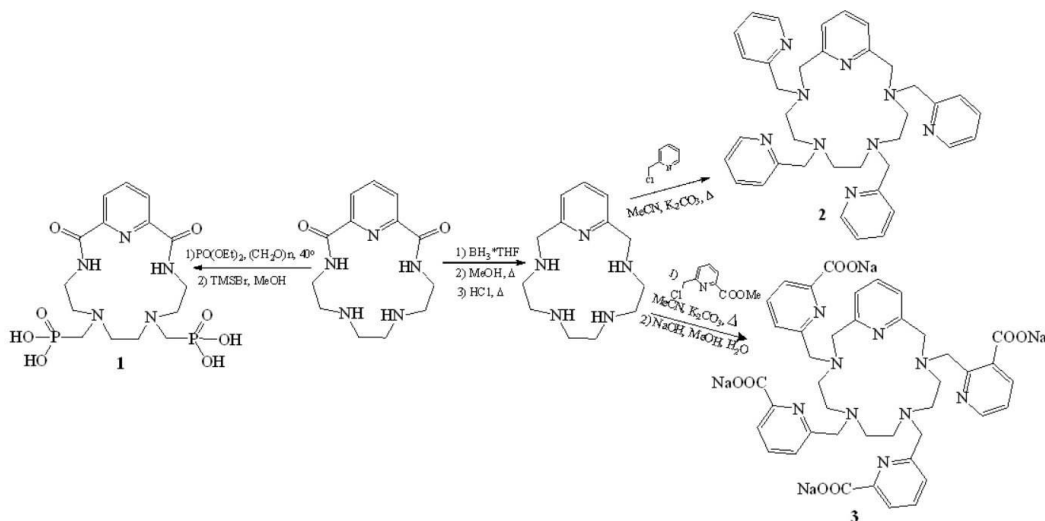
¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов,
Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской
академии наук, Москва, России
E-mail: taraseoksana@yandex.ru

Одним из передовых способов лечения и диагностики онкологических заболеваний является применение радиофармпрепаратов, которые представляют собой прочные комплексы лигандов с ионами радионуклидов, пришитые к векторной биомолекуле. Применение в качестве комплексонов пиридинсодержащих азакраун-эфиров способно обеспечить высокую термодинамическую стабильность, а также химическую инертность их комплексных соединений в физиологических условиях [1].

Целью данной работы является синтез новых хелатных производных пиридинсодержащих азакраун-соединений. Наличие пиридинского фрагмента в составе молекулы увеличивает ее жесткость, что приводит к более быстрому комплексообразованию и высокой стабильности получившегося комплекса, а введение различных хелатирующих групп в состав азакраун-эфира влияет на способность связывать ионы определенных металлов.

В результате работы нами были получены 3 целевых макроциклических лиганда. Лиганд **1** получали из 15-членного пиридинсодержащего азакраун-соединения по реакции Манниха при взаимодействии исходного азакраун-эфира с параформальдегидом и триэтилфосфитом и дальнейшем гидролизе эфира триметилсилилбромидом. Соединения **2**, **3** были получены последовательным восстановлением с помощью комплекса борана с ТГФ 15-членного амидного краун-эфира и N-алкилированием пиколинатными и пиридинскими хелатирующими группами.



Структура соединений была подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В дальнейшем планируется изучение их комплексообразующих свойств для оценки возможности применения в радиофармпрепаратах.

Литература

1. Le Fur M., Beyler M., Molnar E. The role of the capping bond effect on pyclen natY3+/90Y3+ chelates: full control of the regiospecific N-functionalization makes the difference // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – P. 9534-9537.



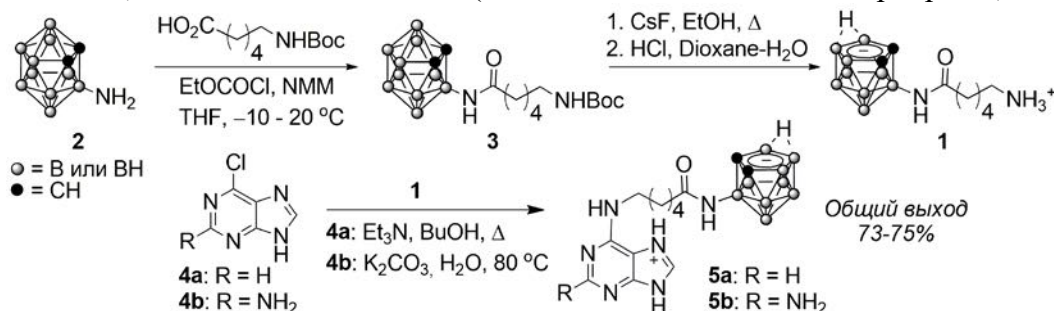
Синтез новых конъюгатов пурина с *нидо*-карбораномТелегина А.А.^{1,2}, Мусяк В.В.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Химико-технологический институт, Екатеринбург, Россия²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, РоссияE-mail: angelina.telegina@gmail.com

Производные пурина имеют большое биологическое значение. Фрагмент пурина лежит в основе многих лекарственных веществ, обладающих различной фармакологической активностью. Недавно было показано, что производные пурина, содержащие объемный гетероциклический заместитель (бензоксазин, хинолин и др.) при атоме С-6, обладают высокой активностью в отношении вируса герпеса простого I типа (в т.ч. ацикловир-резистентного штамма) [1, 2]. Часто введение фрагментов дикарба-клозо-додекаборана или дикарба-*нидо*-ундекаборана (карборанов) в структуру биологически активного соединения оказывает значительное влияние на профиль его активности [3].

В настоящей работе нами впервые разработан метод синтеза *нидо*-карбораносодержащих производных пурина, содержащих остаток аминоксановой кислоты в качестве линкера. 3-(6-Аммиогексаноил)амино-*нидо*-карборан (**1**) получен конденсацией 3-амино-клозо-карборана (**2**) с 6-Вос-аминокапроновой кислотой с последующим деборированием производного **3** фторидом цезия и удалением Вос-группы обработкой соляной кислотой. Нуклеофильное замещение хлора в 6-хлорпурине (**4a**) или 2-амино-6-хлорпурине (**4b**) действием амина **1** приводило к целевым конъюгатам **5a,b** с высокими выходами (считая на исходный аминокарборан **2**).



Полученные *нидо*-карборанил-производные пурина **5a,b** представляют интерес в качестве потенциальных противовирусных средств, а также агентов для борнейтронозахватной терапии – комбинированного метода лечения опухолевых заболеваний [4].

Литература

1. Krasnov V.P., Musiyak V.V., Vozdvizhenskaya O.A., et al. *N*-[ω-(Purin-6-yl)aminoalkanoyl] derivatives of chiral heterocyclic amines as promising anti-herpesvirus agents // *Eur. J. Org. Chem.* 2019, p. 4811–4821.
2. Krasnov V.P., Levit G.L., Musiyak V.V., Gruzdev D.A., Charushin V.N. Fragment-based approach to novel bioactive purine derivatives // *Pure Appl. Chem.* 2020, V. 92(8). p. 1277–1295.
3. Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R., Sarosi M.B., Hey-Hawkins E. New keys for old locks: carborane-containing drugs as platforms for mechanism-based therapies // *Chem. Soc. Rev.* 2019, V. 48. p. 3497–3512.
4. Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y. Boron chemistry for medical applications // *Molecules* 2020, V. 25(4), Art. 828.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00231).





Новое поколение ингибиторов α - химотрипсина на основе макроциклических соединений для защиты сельскохозяйственных растений
Терентьева О.С., Падня П.Л., Мостовая О.А., Стойков И.И.

Аспирант 2 г.о.

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

E-mail: olga-potrekeeva@mail.ru

Несмотря на возрастающее применение химических средств защиты растений, загрязняющих окружающую среду, общие потери урожая в мире, вызванные вредителями и болезнями растений, на сегодняшний день составляют 5-20% и наносят существенный удар по экономике многих стран. Одним из главных направлений современного сельского хозяйства является поиск новых нетоксичных веществ, которые могут помочь в сохранении урожая.

Обработка сельскохозяйственных культур на стадии роста и/или во время хранения ингибиторами протеаз может защитить их от насекомых и уменьшить количество потерь. Поиск новых эффективных и нетоксичных ингибиторов является актуальной проблемой, решение которой затрагивает области органической химии, биохимии и сельского хозяйства.

Сериновые протеазы относятся к числу наиболее широко изученных ферментов. Наиболее известны из них трипсин и химотрипсин. Оба фермента имеют каталитическую триаду серина, гистидина и аспартата в кармане связывания. Сериновые протеазы представляют собой интересные мишени для распознавания поверхности белка из-за их важной роли в биологической и медицинской химии. Большое количество ингибиторов природных белков связывается с поверхностными областями и / или активными центрами различных сериновых протеаз.

В качестве модуляторов активности α -химотрипсина перспективны могут быть производные тиакаликс[4]арена, являющегося близким аналогом классического каликсарена. Особый интерес к нему обусловлен легкостью функционализации тиакаликсареновой платформы, её нетоксичностью, а также доступностью различных конфигурационных изомеров с заданным в пространстве расположением центров связывания. Основные критерии, которые предъявляются к синтетическим ингибиторам, это: 1) хорошая растворимость в воде; 2) наличие в структуре остатков ароматических аминокислот (фенилаланин, триптофан, тирозин).

Были синтезированы с высокими выходами производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие по нижнему ободу фрагменты триптофана, тирозина и фенилаланина в конформации *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Агрегационные свойства синтезированных макроциклов исследованы методом динамического рассеяния света. Была изучена способность связывать фермент, а также способность модулировать его каталитическую активность производными *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в конформации *конус*.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-12.2020.3) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2499.2020.3)



**Хемоселективные реакции 2*H*-азиринов-2-карбоновых кислот с диазосоединениями****Титов Г.Д., Ростовский Н.В.**

Студент, 2 курс магистратуры

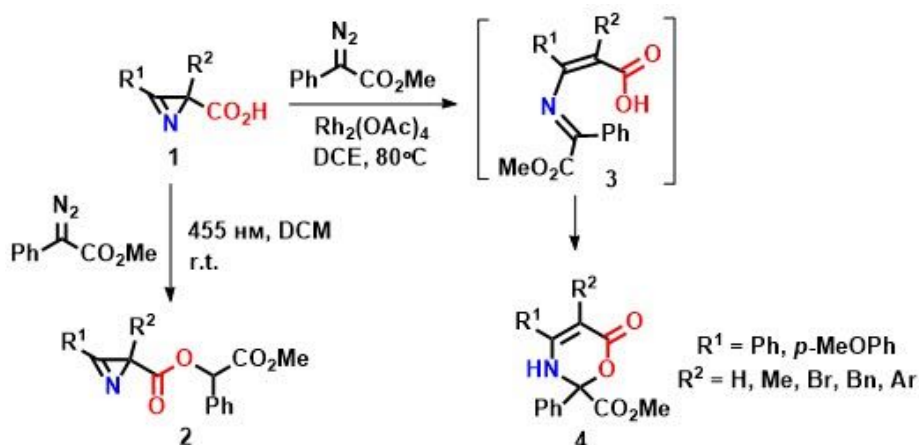
Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gdtitov@mail.ru

На протяжении многих лет диазосоединения используются как удобные прекурсоры карбенов, которые находят применение как в модификации и функционализации соединений, так и в создании новых карбо- и гетероциклических структур [1,2]. При наличии в молекуле нескольких реакционных центров главной задачей является поиск условий для их хемоселективной трансформации.

Недавно в нашей научной группе была разработана методика получения 2*H*-азиринов-2-карбоновых кислот, имеющих в своей структуре два структурных фрагмента, способных взаимодействовать с карбенами: азот азиринового кольца и карбоксильная группа [3]. Целью данной работы является изучение реакций 2*H*-азиринов-2-карбоновых кислот с диазосоединениями в условиях фотолиза и металлокатализа. Было установлено, что фотоиндуцируемая синим светом реакция кислот **1** с метил диазофенилацетатом позволяет селективно получать продукт О-Н внедрения – азиринов **2**, тогда как катализ ацетатом родия приводит к 1,3-оксазин-6-онам **4**.



Образование **4** протекает через промежуточный 2-азиринов **3** с последующей циклизацией. В ходе реакции образуются два изомерных 2-азиринов **3**, отличающиеся конфигурацией связи $\text{C}=\text{C}$. Примечательно, что в случае $\text{R}^2 \neq \text{H}$ выход конечного продукта **4** значительно увеличивается, что, вероятно, связано с преобладанием в смеси необходимого для циклизации изомера **3**.

В ближайшее время планируется расширить число диазосоединений и исходных кислот, а также оптимизировать условия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10090). Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» за помощь в выполнении работы.

Литература

1. Ford A., Miel H., Ring A., Slattery C.N., Maguire A.R., McKerverey M.A. // *Chemical Reviews*, 2015, 115(18), 9981-10080.
2. Jurberg I.D., Davies H.M.L. // *Chemical Science*, 2018, 9, 5112-5118.
3. Sakharov P.A., Koronotov A.N., Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Rostovskii N.V. // *RSC Advances*, 2019, 9, 37901.



**Синтез 3-(гет)ариламинометилен-3H-фуран-2-онов****Тихомолова А.С.,¹ Майорова О.А.,² Бычкова Е.Е.¹**

Аспирант 1 года обучения

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук, Саратов, Россия

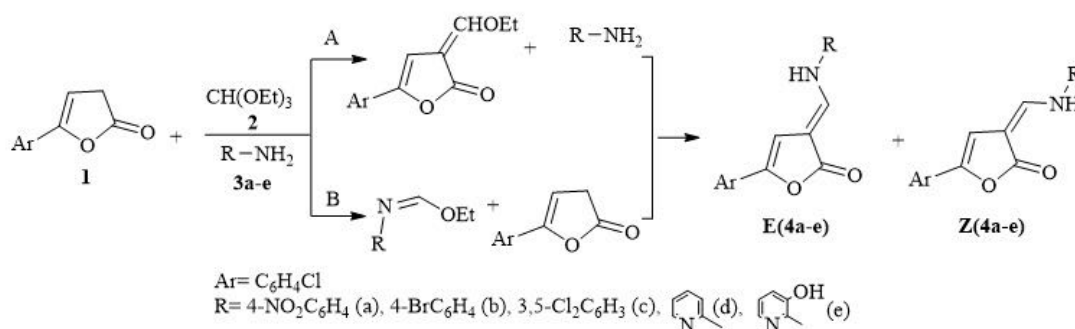
E-mail: bondartsova.alexandra@yandex.ru

Фуран-2(3H)-оны и их производные являются ключевыми субъединицами биологически активных соединений и проявляют многообещающие перспективы, связанные со структурным разнообразием. Также они используются в качестве универсального синтона для некоторых спиро- и гетероциклических соединений, которые могут использоваться как противовирусные [1] и противоопухолевые [2] средства.

3-Ариламинометилен-3H-фуран-2-оны имеют высокий синтетический потенциал. Как субстраты они могут вступать в реакции с нуклеофильными реагентами, алкилирования, ацилирования, что является актуальным на сегодняшний день.

В данной работе предложены методики синтеза 3-(гет)ариламинометилен-3H-фуран-2-онов посредством трехкомпонентной *one-pot* реакции арил-3H-фуран-2-онов в качестве активной метиленовой компоненты, триэтилортоформиата и аминов ароматического и гетероциклического ряда.

Так, при введении в трехкомпонентную реакцию 5-(4-хлорфенил)-3H-фуран-2-она (1), триэтилортоформиата (2) и ароматических аминов (3a-c) в условиях термической активации реакционной смеси приводит к образованию 5-(4-хлорфенил)-3-[(R-фениламино)метилен]фуран-2(3H)-онов.



С целью расширения ряда соединений, включающих фармакофорные фрагменты, в качестве аминокomпоненты в реакцию вводились гетероциклические амины (3d,e).

На основании данных комплексной ЯМР спектроскопии установлено, что полученные енамины существуют в виде (E), (Z)-диастереомеров, что объясняется наличием кратной связи C=C [3].

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ 19-33-60038.

Литература

1. Hashem A.I., Youssef A.S.A., Kandeel K.A., Abou-Elmagd W.S.I. Conversion of some 2(3H)-furanones bearing a pyrazolyl group into other heterocyclic systems with a study of their antiviral activity // Eur. J. Med. Chem. 2007, №7(42). p. 934–939.
2. Abou-Elmagd W.S.I., Hashem A.I. Synthesis and antitumor activity evaluation of some novel-fused and spiro heterocycles derived from a 2(3H)-furanone derivative // J. Heterocycl. Chem. 2015, №1(53). p. 202–208.
3. Osipov A.K., Anis'kov A.A., Grinev V.S., Yegorova A.Y. Study of E/Z isomerization of (arylamino)methylidenefuran-2(3H)-ones by ¹H, ¹³C, ¹⁵N spectroscopy and DFT calculations in different solvents // Magnetic Resonance in Chemistry. 2017, №8(55). p.730–737.



Пери-дилитийнафталины в синтезе 4*H*-бензо[*de*]изохинолинов
Толоченко Д.О.,

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

 E-mail: tolochenko.d@mail.ru

Было продемонстрировано, что взаимодействие 1,8-дилитийнафталина **1** с органическими цианидами приводит к неожиданному образованию 4*H*-бензо[*de*]изохинолинов **4a,b**. Предполагается, что сначала в данной реакции образуются 1,8-диимиды **2**, которые после гидролиза до дииминов **3** претерпевают беспрецедентную внутримолекулярную нуклеофильную циклизацию с образованием изохинолинов **4** (Схема 1). Разумнее всего эту уникальную реакцию можно объяснить близостью образующихся иминогрупп в нафталиновом ядре, что стерически упрощает нуклеофильную атаку с циклизацией до изохинолина. Кроме того, было обнаружено, что при реакции с *трет*-бутилцианидом одна из *трет*-бутильных групп в образующемся изохинолине претерпевает сигматропный сдвиг, который ведёт к образованию нового изохинолина **5**.

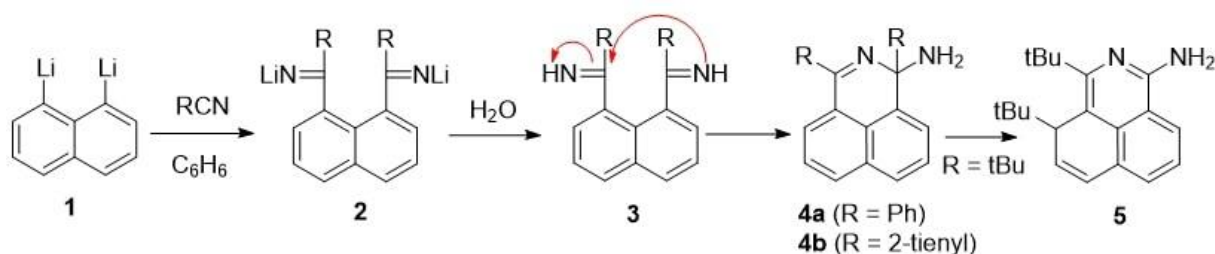


Схема 1

Также была проведена обработка 4,5-дилитий-1,8-бис(диметиламино)нафталина **6** арилцианидами, что привело к образованию моноиминов **7** (Схема 2). Данное обстоятельство, вероятно, обусловлено чрезвычайно высокой основностью соединения **6**, способного к депротонированию связи С-Н в используемых арилцианидах вместо нуклеофильной атаки на цианогруппу [1]. Действительно, использование менее кислого *трет*-бутилцианида приводит к образованию ожидаемого бензо[*de*]изохинолина **8**.

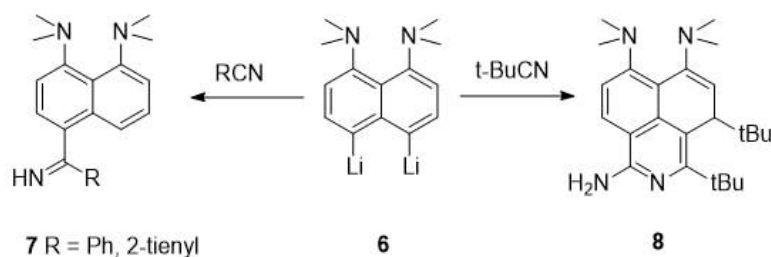


Схема 2

Литература

1. Antonov A. et al. ortho-Ketimines of 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene: Synthesis, Hydrolytic Stability and Transfer of Basicity from Proton Sponge Moiety to the Imino Function // Synthesis (Stuttg). 2014. Vol. 46, № 23. P. 3273–3282.

**Синтез новых тиазолидин-4-он производных 2-алкилтио-5-амино-1,3,4-тиадиазолов****Тошмуродов Т.Т., Зияев А.А.**

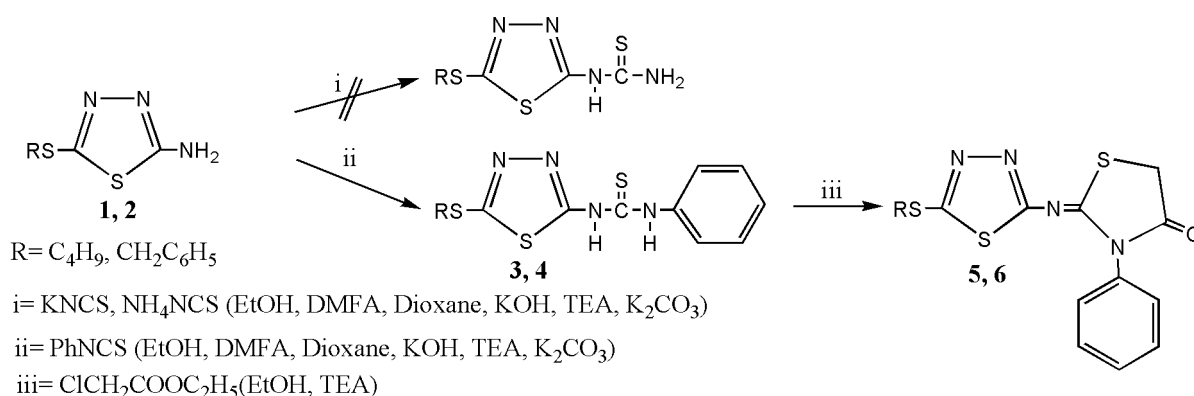
Младший научный сотрудник

Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю.Юнусова АН РУз.

Ташкент, Узбекистан

E-mail: ttt1609@mail.ru

Многочисленные соединения на основе 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тионов показывающие широкий спектр биологической активности делают их интересными для синтеза и исследования новых производных. Продолжая работы по изучению химических превращений ранее синтезированных нами 2-алкилтио-5-амино-1,3,4-тиадиазолов [1,2] были проведены опыты с целью получения соединений имеющих фрагмент тиомочевины. Реакции на примере 2-бутилтио-5-амино-1,3,4-тиадиазола **1** и 2-бензилтио-5-амино-1,3,4-тиадиазола **2** с рядом изоцианатов (PhNCS, KNCS, NH₄NCS) проводились варьированием условий; этанол, диоксан, ДМФА, ТЭА, K₂CO₃, KOH, комнатная температура или при температуре кипения соответствующего растворителя. Использование ДМФА и KOH (перемешивание 5 ч. при комнатной температуре) оказалось самым удобным, где были получены с 70-75%-ными выходами 2-бутилтио-1,3,4-тиадиазол-5-фенилтиомочевина **3** и 2-бензилтио-1,3,4-тиадиазол-5-фенилтиомочевина **4** соответственно:



Кипячением в этаноле (ТЭА) 2-алкилтио-1,3,4-тиадиазол-5-фенилтиомочевин с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты получены с выходами 75-77 % новые 5-((2-алкилтио)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино-3-фенилтиазолидин-4-оны **5,6**. Наличие активной метиленовой и C=O групп дают возможность проводить реакции в определенных условиях с различными альдегидами, хлорангидридами ароматических кислот и др., что делает эти соединения весьма перспективными для исследований дальнейших модификаций. Структуры синтезированных соединений подтверждены данными ИК-, ¹H ЯМР и масс-спектров.

1. T.T.Toshmurodov, A.A.Ziyaev, B.Z.Elmuradov, D.S.Ismailova, E.R.Kurbanova Highly Selective Synthesis and Fungicidal Activity of the Novel 2-Alkylthio-5-Amino-1,3,4-Thiadiazoles // Journal of Chemistry and Chemical Sciences 2016,6(3), p. 199-204.

2. U.S.Makhmudov, T.T.Toshmurodov, A.A.Ziyaev, K.K.Turgunov, B.Zh.Elmuradov, B.Tashkhodjaev. Structural Investigation of 5-amino-1,3,4-thiadiazoles containing different alkyl groups. // Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST). 2017. 4(1). p. 6488-6490



Флуоресцентные комплексы рутения(II) с 5-(полиамино)-замещенным 1,10-фенантролином: синтез и сенсорные свойства

Троицкий А.А.,¹ Абель А.С.,¹ Аверин А.Д.,¹ Летеине А.Г.,² Белецкая И.П.¹

Студент, 4 курс специалитета

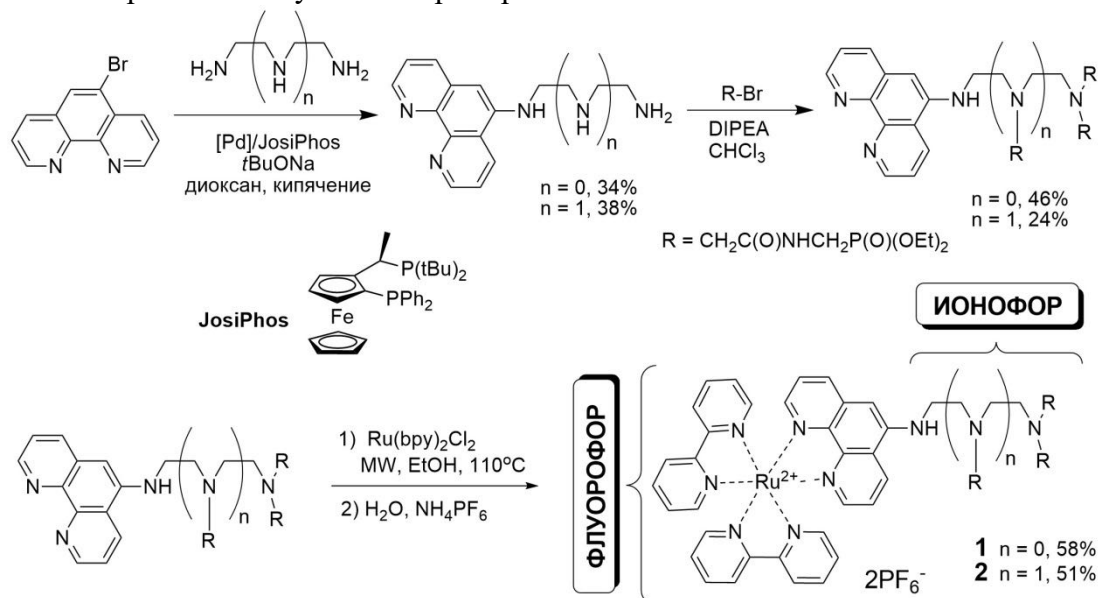
¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²ENS de Lyon, Laboratoire de Chimie, 69364, Лион, Франция

E-mail: troitskiy.a.a@yandex.ru

Поиск люминесцентных сенсоров для детектирования катионов металлов в различных средах представляет собой непростую задачу, так как необходимо добиться сочетания в молекуле комплекса свойств: растворимость в заданном растворителе, оптический отклик на связывание и селективность по отношению к исследуемому анализу. Комплексы Ru(II) с 1,10-фенантролином и его производными обладают уникальными люминесцентными, электрохимическими и фотохимическими свойствами. Сочетание высоких коэффициентов поглощения, устойчивой эмиссии в различных средах и сравнительно высоких квантовых выходов эмиссии обеспечивает данным комплексам широкие возможности применения в качестве люминофоров, флуоресцентных маркеров и компонентов сенсорных систем.

В данной работе осуществлен синтез водорастворимых флуоресцентных комплексов Ru(II) **1** и **2**, включающих в свой состав хелатирующий фрагмент для связывания аналита, связанный с фенантролиновым ядром через положение 5. Ключевая стадия синтеза осуществлена с помощью реакции Pd-катализируемого аминирования, которая позволяет осуществить селективное гетероариллирование аминогруппы. Для обеспечения растворимости в водной среде в молекулу введены амидофосфонатные заместители путем алкилирования полученных арилированных полиаминов.



Изучены спектральные свойства полученных лигандов в водной среде, определены константы протонирования. Изучено связывание катионов металлов данными лигандами и их сенсорные свойства при физиологическом значении pH (7.4).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 20-73-00103.

Синтез и исследование азосоединений на основе тиазолидин-4-она.**Турсунов И.У.,¹ Янбарисова Я.,¹ Ковальчукова О.В.^{1,2}**

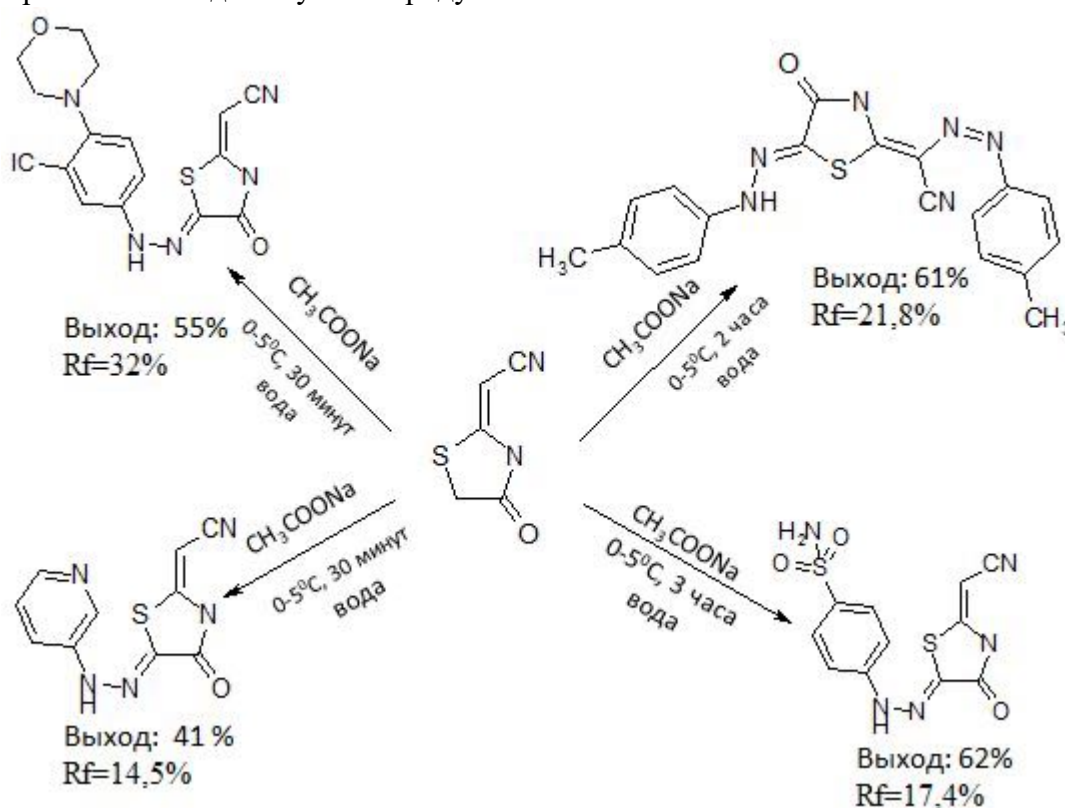
Студент, 1 курс магистратуры

¹ Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), отдел магистратуры, Москва, Россия² Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: ilhom13062000@gmail.com

Производные тиазолидин-4-она привлекают внимание из-за их широкого спектра биологической активности, такие как противовирусной, противосудорожной, антидиабетической, противоопухолевой, сердечно-сосудистой и другие[1-4]. Известно, что введение в молекулу дополнительных функциональных групп может в значительной степени изменять фармакологические свойства.

С целью изучения влияния заместителей на биологическую активность 2-цианометилтиазолидин-4-она были проведены реакции азосочетания и совокупностью спектральных методов изучены продукты бис- и моноазосочетания.

**Литература**

1. Mashrai A., Dar A., Mir S. Shamsuzzaman. Strategies for the Synthesis of Thiazolidinone Heterocycles // Journal of Medicinal Chemistry. 2016, №6. p. 280-291.
2. Kapoor G., Pathak D.P., Bhutani R., Kant R. Thiazolidinone as a pharmacologically active molecule // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2016, № 8(4). p. 151-168.
3. Tripathi A.C., Gupta S.J., Fatima G.N., Sonar P.K., Verma A., Saraf S. K.4-Thiazolidinones: the advances continue... //European Journal of Medicinal Chemistry. 2014, №72. p. 52-77.
4. El-Gaby M.S., Ammar Y.A., El-Hag Ali G.A., Helal M.H., Salem M.A., Ghorab M.M. Chemistry of 2-cyanomethylene-4-thiazolidinone //Journal of Sulfur Chemistry. 2017, №38(3). p. 314-345.



Синтез новых π -сопряженных систем на основе 4-нитроизоксазолов с ценными фотофизическими свойствами.

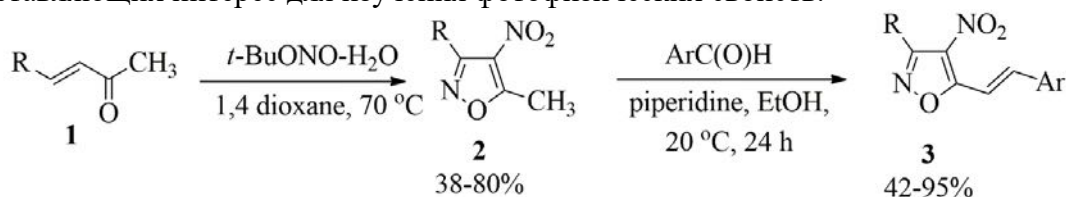
Тухбатуллина А.Р.¹, Садовников К.С.²

Студентка, 6 курс специалитета

^{1,2}Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: rinatush333@gmail.com

Ранее в нашей лаборатории был разработан общий препаративный метод синтеза 3-арил-4-нитроизоксазолов на основе новой реакции гетероциклизации арилзамещенных винилкетонов под действием *трет*-бутилнитрита в смеси растворителей диоксан-вода [1]. В настоящей работе с использованием этой реакции был получен ряд 5-метил-4-нитроизоксазолов **2**, которые были изучены в реакции конденсации с различными ароматическими и гетероциклическими альдегидами. В результате была синтезирована большая серия неизвестных ранее π -сопряженных гетероциклов ряда изоксазола **3**, представляющих интерес для изучения фотофизических свойств.



R = Ph, 4-(MeO)C₆H₄, 4-(MeS)C₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-CF₃C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄,
biphenyl, naphthyl, furyl, thiophenyl, pyrrolyl

Ar = Ph, 4-(MeO)C₆H₄, 4-(MeS)C₆H₄, 4-(Me₂N)C₆H₄, 4-FC₆H₄, biphenyl, naphthyl, furyl, thiophenyl

Для всех синтезированных в работе 5-стрилизоксазолов **3** были измерены спектры поглощения и флуоресценции, и было показано, что данный структурный тип производных изоксазола имеет максимумы полос поглощения и испускания в видимой области ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ от 400 до 500 нм, $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ до 600 нм). Были установлены некоторые закономерности зависимости фотофизических свойств от типа заместителей в гетероциклическом фрагменте. Для ряда соединений был проведен первичный скрининг противоопухолевой активности.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-73-00145)

Литература

1. Vasilenko D.A., Sadovnikov K.S., Sedenkova K.N., Kurova A.V., Grishin Y.K., Kuznetsova T.S., Rybakov V.B., Volkova Y.A., Averina E.B. Synthesis of 4-Nitroisoxazoles via NO/NO₂-Mediated Heterocyclization of Aryl-Substituted α,β -Unsaturated Ketones// *Synthesis*. 2020, 52, 1398.





Синтез и электронное строение диинденохризена и его производных

Уринцев Д.И., Броцман В.А., Горюнков А.А.

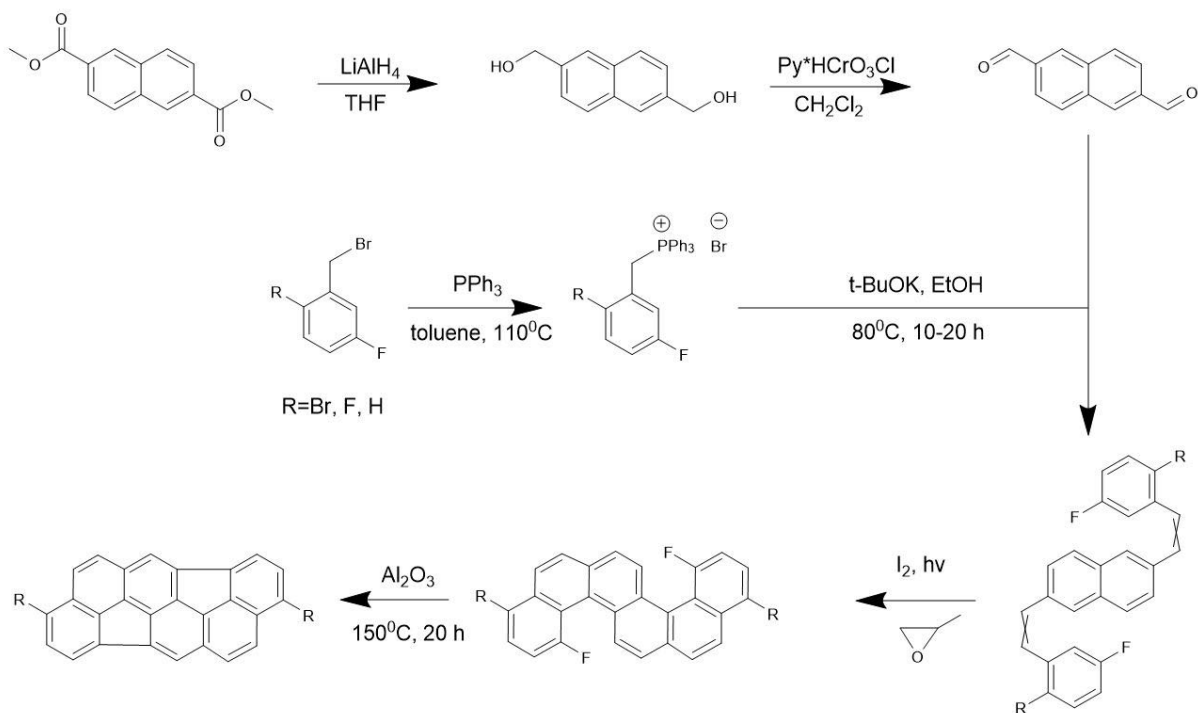
Студент 4 курса специалитета

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

E-mail: danil.urintsev@mail.ru

В последние десятилетия особое внимание привлекают к себе непланарные полиароматические структуры, в структуре которых содержатся пятичленные циклы, приводящие к неустойчивости плоской конформации. Введение в каркас пятичленных циклов оказывает влияние и на электронные свойства молекул, увеличивая электроноакцепторность соединений [1]. Возможность формирования сопряженных π -систем заданной топологии позволяет тонко настраивать электронные свойства молекул, что обуславливает высокий к ним интерес для создания на их основе различных органических полупроводниковых устройств (солнечных батареек, полевых транзисторов и др.)

В связи с этим, нами проработана и оптимизирована литературная методика [2] синтеза диинденохризена и его галогенпроизводных. Строение и состав синтезированных полиенов и их предшественников подтверждены совокупностью современных физико-химических методов анализа (РСА, спектроскопия ЯМР, поглощения в УФ, видимом и ИК диапазонах, масс-спектрометрия). Зарегистрированы спектры поглощения и флуоресценции, получены данные циклической вольтамперометрии, результаты обсуждаются с привлечением квантово-химического моделирования.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 20-03-00947.

Литература

1. Bronstein H.E., Scott L.T. Fullerene-like Chemistry at the Interior Carbon Atoms of an Alkene-Centered $C_{26}H_{12}$ Geodesic Polyarene ¹ // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73, № 1. P. 88–93.
2. Amsharov K.Yu., Kabdulov M.A., Jansen M. Facile Bucky-Bowl Synthesis by Regiospecific Cove-Region Closure by HF Elimination // Angew. Chem. 2012. Vol. 124, № 19. P. 4672–4675.





Синтез гидрофильных спиновых меток на основе 2,2,5,5-тетраэтилпирролидин-1-оксида

Усатов М. С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, 630090, Россия,

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,

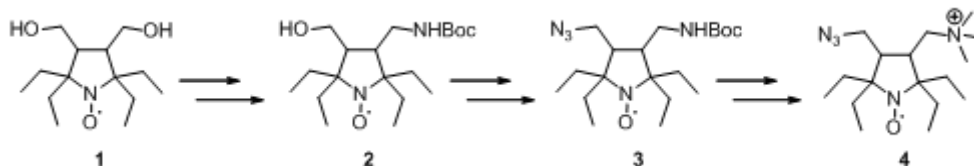
Новосибирск, 630090, Россия.

E-mail: UAR9@yandex.ru

Важнейшие области применения стабильных нитроксильных радикалов – биофизика и структурная биология. Ковалентное присоединение нитроксильных радикалов – т.н. спиновых меток – к определенным местам биомолекул позволяет исследовать их строение, динамику и механизмы их взаимодействия. Такие исследования осложняются восстановлением нитроксильной группы компонентами живых систем. Введение объемных алкильных заместителей в окружение нитроксильной группы повышает устойчивость нитроксильных радикалов [1-3], но также увеличивает липофильность и понижает растворимость в воде, что затрудняет использование таких спиновых меток [4].

Целью работы была разработка методов синтеза водорастворимых гетерофункциональных спиновых меток из полученных ранее пространственно затрудненных нитроксильных радикалов с двумя гидроксиметильными группами [3, 4], так, чтобы одна гидроксигруппа превращалась в гидрофильный фрагмент (например, триметиламмониевый), а вторая – в группу, способную селективно реагировать с фрагментами биомолекул, образуя ковалентную связь.

В результате исследования подобраны условия для модификации одной из гидроксигрупп в радикале **1** с последующим последовательным формированием триметиламмониевой группы и ковалентно-связывающихся фрагментов.



[1] Paletta J. T. et al. Synthesis and reduction kinetics of sterically shielded pyrrolidine nitroxides //Org. Lett. – 2012. – V. 14. – N. 20. – P. 5322-5325.

[2] Jagtap A. P. et al. Sterically shielded spin labels for in-cell EPR spectroscopy: Analysis of stability in reducing environment //Free Radical Res. – 2015. – V. 49. – N. 1. – P. 78-85.

[3] Dobrynin S. A. et al. Synthesis of 3, 4-bis (hydroxymethyl)-2, 2, 5, 5-tetraethylpyrrolidin-1-oxyl via 1, 3-dipolar cycloaddition of azomethine ylide to activated alkene //The Journal of organic chemistry. – 2018. – T. 83. – №. 10. – С. 5392-5397.

[4] Zhurko I. F. et al. 2-Butyl-2-tert-butyl-5, 5-diethylpyrrolidine-1-oxyls: Synthesis and properties //Molecules. – 2020. – T. 25. – №. 4. – С. 845.



Синтез конъюгатов аллоколхицина с борнеолом и камфецином и исследование их противовирусной активности

Усова С.Д.¹, Фёдоров А.Ю.¹, Щегривина Е.С.¹, Грачёва Ю.А.¹, Яровая О.И.²

Студент, 1 курс магистратуры

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

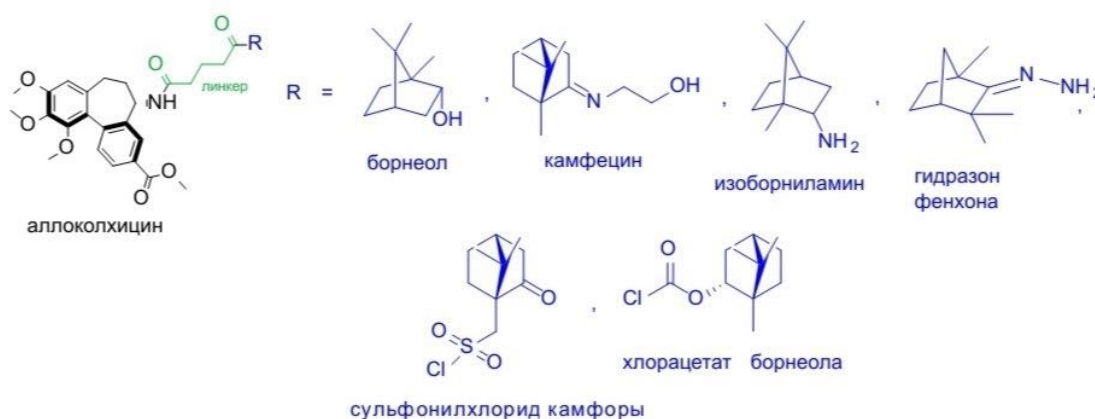
²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: sonyss112@mail.ru

Разработка новых противовирусных препаратов является актуальной проблемой современной медицинской химии. Постоянная изменчивость вирусов приводит к тому, что большинство лекарств очень быстро становится жертвой вырабатываемой у вируса устойчивости.

Данная работа основана на гипотезе, что агенты, влияющие на динамику микротрубочек, могут быть использованы в субцитотоксической концентрации в качестве системных противовирусных агентов [1]. В качестве такого агента был выбран колхицин – один из наиболее известных природных соединений и первый известный агент, дестабилизирующий митотическое веретено [2]. Комбинирование колхицина с одним из наиболее перспективных классов биологически активных соединений растительного происхождения – терпеноидами – по типу общего пролекарства (англ. Mutual prodrug) является многообещающей стратегией для поиска новых противовирусных препаратов.

В рамках данной работы синтезированы шесть конъюгатов аллоколхицина с различными терпеноидами.



Была исследована цитотоксичность полученных соединений с применением МТТ-тестов. Конъюгаты обладают умеренной цитотоксичностью. Для изучения противовирусных свойств новых производных провели докинг-исследование, оценивающее энергию связывания этих конъюгатов с эндонуклеазой вируса гриппа штамма H1N1 и протеазой вируса Sars-Cov-2. Согласно расчетам, наиболее перспективными оказались соединения, содержащие сульфонилхлорид камфоры и хлорацетат борнеола.

Литература

1. M. Richter, V. Boldescu, D. Graf, F. Streicher, A. Dimoglo, R. Bartenschlager, C. D. Klein. ChemMedChem, **2019**, 14, 469 – 483.
2. H.-G. Capraro, A. Brossi. Tropolonic Colchicum Alkaloids. In The Alkaloids; Brossi, A., Ed.; Academic Press: New York, 1984; Vol. 23, p. 1.

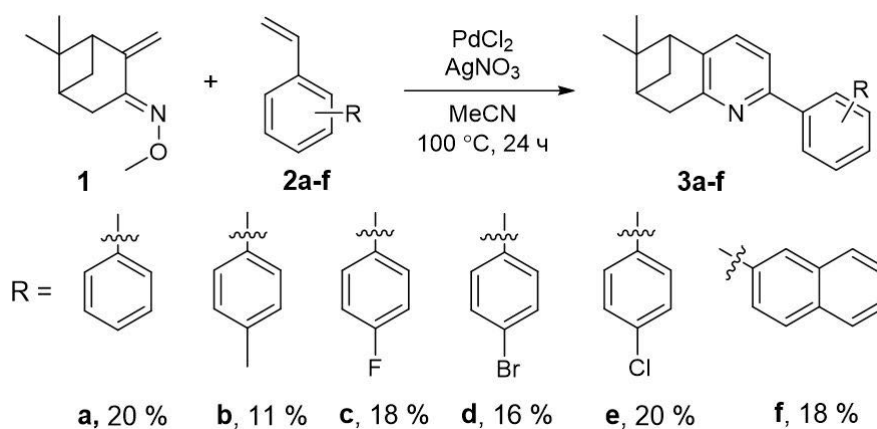
Синтез пинопиридинов с использованием палладиевого катализатора**Устименко Ю.П., Агафонцев А.М.***Младший научный сотрудник**Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,**Новосибирск, Россия**E-mail: juliya08-11@mail.ru*

Гибридные молекулы, содержащие фрагмент пинена и пиридина, представляют большой интерес в качестве хиральных полидентатных лигандов для построения перспективных катализаторов асимметрического органического синтеза [1], как хиральные вспомогательные реагенты для осуществления разнообразных энантиоселективных превращений [2], а также могут широко использоваться для создания фотолюминисцентных молекул [3], которые успешно применяются в исследованиях биологических систем [4].

На сегодняшний день существует только несколько примеров, посвященных циклизации эфиров α,β -непредельных оксимов с помощью C-H активации на родиевых катализаторах [5]. Мы решили разработать каталитическую систему на палладию.

В качестве модельных субстратов выбрали *O*-метилловый эфир оксима пинокарвона **1** и стирол **2a**. При проведении оптимизации варьировали следующие параметры: предшественники катализаторов, добавки, растворители, соотношение реагентов, время и температуру. При оптимизации данной реакции наибольший выход целевого продукта **3a** удалось достичь в каталитической системе: PdCl₂ (0.025 ммоль), AgNO₃ (0.25 ммоль), MeCN (1 мл) при нагревании до 100 °С в течение 20 часов в атмосфере воздуха.

Опираясь на оптимизированные реакционные условия для модельной реакции, был получен ряд соединений **3a-f** (Схема 1). Выходы замещенных пинопиридинов составили от 11 до 20 % и не сильно зависели от природы заместителя в ароматическом кольце.



Таким образом, показана возможность синтеза пинопиридинов при циклизации *O*-метилового эфира оксима пинокарвона со стиrolами в палладий катализируемой реакции.

Литература

1. Chelucci, G. // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. N. 11–12. p. 1887–1932.
2. Malkov, A. V., Stewart-Liddon, A.J.P., Teplý, F., Kobr, L., Muir, K.W., Haigh, D., Kočovský, P. // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. N. 18. p. 4011–4025.
3. Larionov, S. V., Bryleva, Y.A., Glinskaya, L.A., Plyusnin, V.F., Kupryakov, A.S., Agafontsev, A.M., Tkachev, A. V., Bogomyakov, A.S., Piryazev, D.A., Korolkov, I. V. // *Dalt. Trans.* 2017. V. 46. N. 34. p. 11440–11450.
4. Bünzli, J.-C.G., Eliseeva, S. V. // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. N. 5. p. 1939–1949.
5. Li, J., Hu, Y., Zhang, D., Liu, Q., Dong, Y., Liu, H. *Transition // Adv. Synth. Catal.* 2017. V. 359. N. 5. p. 710–771.



Синтез аммонийных солей трифторборатов

Ушакова Ю.В.

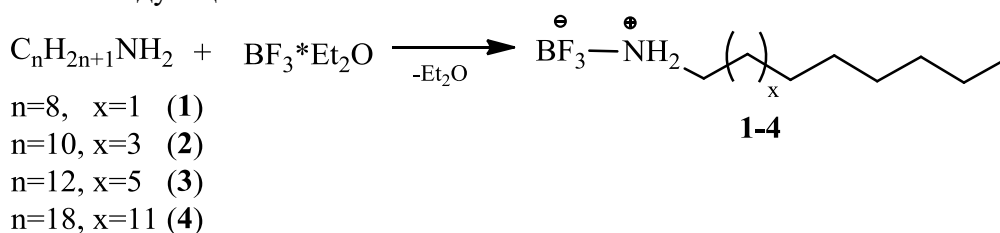
Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: julia171098@mail.ru

Борьба с инфекционными заболеваниями, вызванными патогенной микрофлорой является одной из важнейших проблем современной медицины, ветеринарии и сельского хозяйства. Разработка методов синтеза новых экологических и безопасных соединений обладающих антимикробным действием является актуальной задачей на сегодняшний день. В этой связи представляется перспективным синтез аммонийных солей трифторборатов – соединений обладающих потенциальным биологическим действием.

В качестве исходных реагентов нами были выбраны октиламин, дециламин, додециламин, октадециламин и эфират трехфтористого бора (раствор в эфире). Синтез проводили по следующей схеме:



Реакции проводились при комнатной температуре в соотношении исходных реагентов 1:1 с экзотермическим эффектом.

После прохождения реакции растворитель был удален из реакционной смеси, полученный осадок промыт кипящим диэтиловым эфиром, с целью удаления исходного эфира трифтористого бора.

Согласно ИК-спектрам, все соединения, имеют близкую структуру (рис. 1).

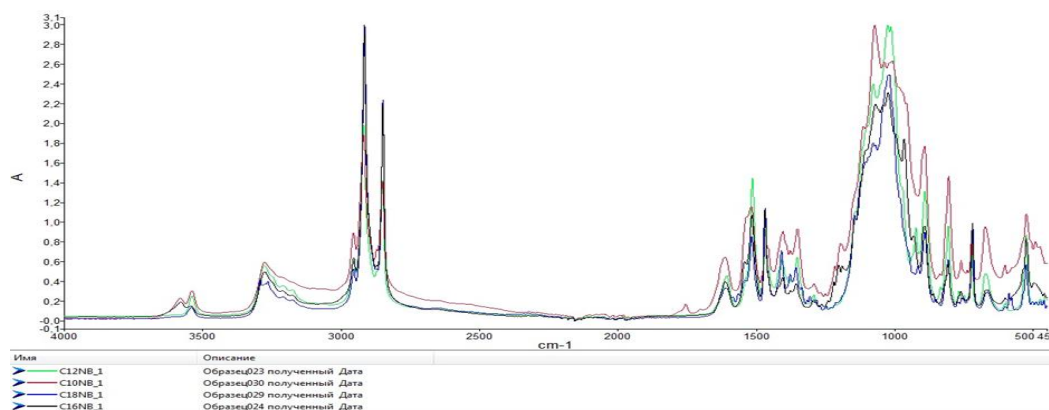


Рис.1. Наложение ИК-спектров соединений **1-4**

Доказательством прохождения реакции служит наличие в ИК-спектрах продуктов реакции широкой полосы поглощения В-Н в области 1008-1019 cm^{-1} и полос поглощения связи N-В при 1515-1520 cm^{-1} (валентные) и при 655-700 cm^{-1} (деформационные)

Таким образом, получены аммонийные соли трифторборатов **1-4**, которые выделены в чистом виде и охарактеризованы с использованием методов спектроскопии ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии. Все полученные продукты в дальнейшем планируется протестировать на наличие антимикробной активности.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0671-2020-0063).



Новый подход к синтезу 3-галозамещённых изоксазолов
Фадеева А. А.^{1,2} Таболин А. А.²

Студентка, 4 курс специалитета

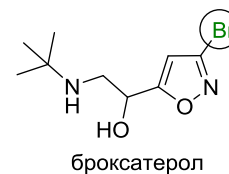
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

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

Москва, Россия

 E-mail: nefi.nf99@gmail.com

Разнообразно-замещённые изоксазолы широко используются в современной органической химии как интермедиаты в направленном синтезе аналогов природных алкалоидов и биологически активных веществ. В частности, стоит отметить 3-бромпроизводное изоксазола – бронхорасширяющее средство броксатерол. Благодаря способности 3-галозамещённого фрагмента вступать в различные превращения, в частности, нуклеофильное замещение атома галогена, данные соединения представляют особый интерес для медицинской химии. Нами предложен новый подход к синтезу 3-галозамещённых изоксазолов **1**, включающий галогенирование нитроалкенов с последующим получением изоксазолин-N-оксидов.



Субстраты **3** были получены из соответствующих альдегидов **2** по литературным методикам. После этого было необходимо подобрать условия, позволяющие провести селективное галогенирование. В отличие от бромирования, использование молекулярного галогена для реакции хлорирования представляется неудобным ввиду высокой токсичности газообразного хлора. Разработанная нами методика позволяет селективно проводить хлорирование с использованием таких мягких реагентов, как SO_2Cl_2 и PhICl_2 [1]. Далее полученные α -галозамещённые нитроалкены **4** были успешно введены в реакцию [4+1]-аннелирования с сульфониевыми илидами, которая идёт исключительно с образованием изоксазолин-N-оксидов **5**. На финальной стадии были подобраны условия для силилирования, позволяющие провести формальную дегидратацию с сохранением атома галогена в 3-ем положении изоксазольного кольца и избежать прототируемого основанием раскрытия пятичленного цикла.

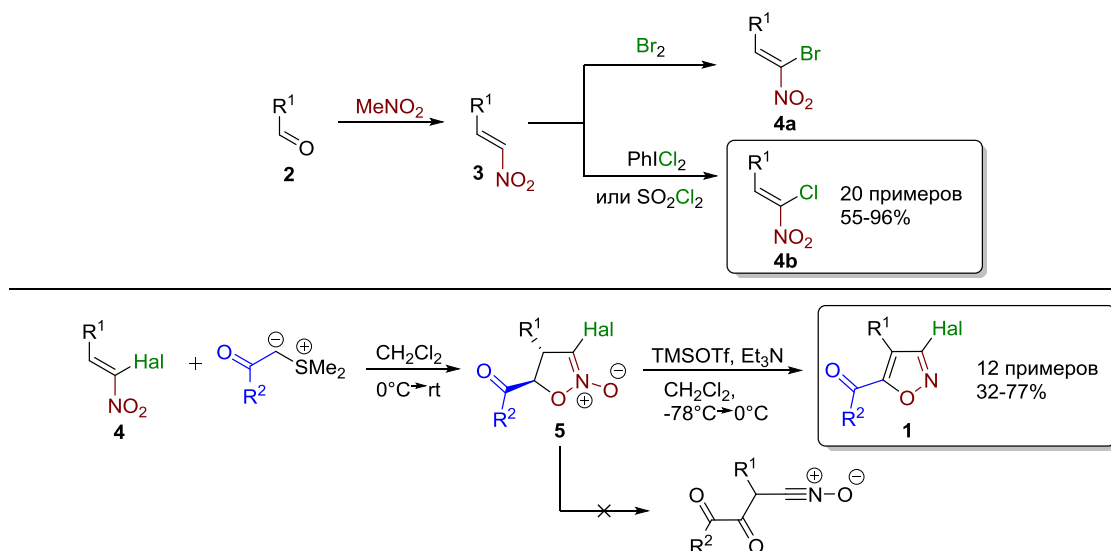


Схема 1. Синтез 3-галозамещённых изоксазолов из альдегидов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №19-73-00146).

Литература

 1. A. A. Fadeeva, S. L. Ioffe, A. A. Tabolin. Chlorination of Conjugated Nitroalkenes with PhICl_2 and SO_2Cl_2 for the Synthesis of α -Chloronitroalkenes // *Synthesis*, **2020**, 52, 2679-2688.

Влияние кислотной сольватации на спектрально-люминесцентные свойства порфиразинов с 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепиновыми кольцами

Фазлыева А. М., Скворцов И. А., Стужин П. А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: alinamf@mail.ru

В литературе описаны порфиразины, содержащие 1,4-дiazепиновые фрагменты с двумя акцепторными иминогруппами [1], и их тетрагидропроизводные с донорными аминогруппами [2]. В данной работе были получены новые порфиразины, поглощающие в ближней ИК-области с 6,7-дигидро-1*H*-1,4-дiazепиновыми кольцами, объединяющие акцепторные имино- и донорные аминогруппы. Предшественники динитрила (6,7-дигидро-1*H*-1,4-дикарбонитрилы), которые были получены конденсацией диаминомалеонитрила с ацетоном или циклогексаноном по методу [3], подвергались циклотетрамеризации в присутствии бутилата магния с получением Mg (II) комплекса, а реакция с бутилатом лития приводит к соответствующим макроциклам, не содержащим металлов.

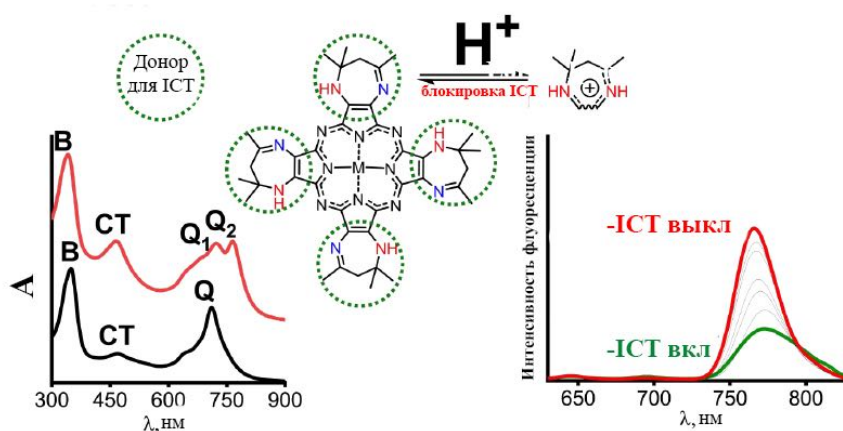


Рисунок 1

Образование новых макроциклических соединений было подтверждено методами ИК, MALDI-TOF, ^1H ЯМР, а их свойства были охарактеризованы с помощью УФ-видимой спектроскопии и циклической вольтамперометрии. NH-группы в diaзепиновых фрагментах, участвующих во внутримолекулярном переносе заряда (ICT), сильно гасят флуоресценцию (Рисунок 1). Спектрофотометрическое титрование, измерения ^1H ЯМР и квантово-химическое молекулярное моделирование показывают, что протонирование diaзепиновых колец, происходящее на атомах азота иминогруппы, выключает эффект ICT и увеличивает квантовые выходы флуоресценции в 2-4 раза [4]. Наблюдаемый эффект переключения флуоресценции ICT позволяет рассматривать полученные diaзепинопорфиразины как перспективные pH-чувствительные флуоресцентные материалы.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-90276).

Литература

1. Donzello M. P., Ercolani C., Stuzhin P.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 1999, №(11). 2075-2084.
2. Baum S. M., et al. // J. Org. Chem. 2003, №68(5). 1665-1670.
3. R. W. Begland, et al. // J. Org. Chem. 1974, №39(16). 2341-2350.
4. Skvortsov I. A., Fazlyeva A. M., Khodov I. A., Stuzhin P. A. // New J. Chem. 2020, № 44(42). 18362-18371.

**Предсказание пути синтеза химического соединения и его аналогов****Фатыхова А.А.¹, Нугманов Р.И.¹, Мухаметгалеев Р.Н.¹, Маджидов Т.И.¹, Варнек А.²***Аспирант 3 г.о.*¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия*²*Университет Страсбурга, Страсбург, Франция**E-mail: adelik21979@gmail.com*

В настоящее время планирование химического синтеза какого-либо соединения, в частности, лекарственных соединений, является чрезвычайно важной задачей. Современные методы разработки лекарств, такие как виртуальный скрининг, докинг, де ново дизайн позволяют генерировать множество молекул, имеющих необходимую биологическую активность и другие свойства. Одной из проблем является то, что некоторая часть перспективных молекул не может перейти на следующий этап разработки в связи с проблемой их синтеза. В данной работе мы представляем подход к планированию прямого химического синтеза (от реагентов к продуктам), основанный на методе поиска по дереву Монте-Карло. В отличие от традиционного ретросинтетического подхода, метод прямого синтеза позволяет предсказывать путь синтеза не только целевой молекулы, но и молекул, похожих на целевую. Это обусловлено тем, что постепенно приближаясь к целевой молекуле, на каждом этапе алгоритм предсказывает множество соединений, которые потенциально могут обладать похожими свойствами.

Разработанный инструмент состоит из нескольких основных блоков: базы данных молекул и реакционных правил, модули для проведения виртуальных реакционных превращений и эвристические алгоритмы для быстрого поиска, основанные на метриках сходства. Разработанный подход использует коммерчески доступные химические соединения в качестве начальных реагентов и правила реакционных превращений для генерации новых продуктов. Трансформации осуществляются с помощью Виртуального реактора [1], который позволяет генерировать химически правильные структуры. Методы поиска по дереву Монте-Карло позволяют эффективно ориентироваться в огромном пространстве химических соединений, находя лучшие решения за оптимальное время.

Литература

1. Nugmanov, R. et al. (2019) CGRtools: Python Library for Molecule, Reaction, and Condensed Graph of Reaction Processing. *J. Chem. Inf. Model.* 2019 59 (6), 2516-2521. doi: 10.1021/acs.jcim.9b00102.

Работа финансировалась в рамках проекта, поддержанного Российским научным фондом, номер 19-73-10137 (Код ГРНТИ 31.01.77)



**Селективная функционализация винил азидов
с использованием *N*-оксильных радикалов**
Федорова У.В.¹, Сегидя О.О.², Павельев С.А.², Терентьев А.О.^{1,2}

Студентка, 2 курс специалитета

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

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
Москва, Россия

E-mail: uliana.fedorova.2000@mail.ru

В последнее десятилетие селективная функционализация соединений, содержащих в своей структуре кратные связи углерод-углерод, стала важной областью современной органической химии. В реакциях радикальной дифункционализации алкенов с участием *N*-гидроксисоединений и соответствующих им *N*-оксильных радикалов были получены бифункциональные продукты со связями С-О, С-С, С-N и С-I.

Винил азиды, используемые в настоящей работе, обладают богатым спектром реакционной способности. Они могут выступать в качестве нуклеофилов, электрофилов, 1,3-диполярфилов и акцепторов радикалов. Ранее сообщалось о присоединении к винил азидам $\text{ArSO}_2\cdot$, $\text{NO}_2\cdot$, $\text{SCN}\cdot$, $\text{ArC(O)}\cdot$ и различных С-центрированных радикалов (рис.1) [1-4]. Обычно такие процессы сопровождаются присоединением радикала к концевому атому связи С=C винил азидов с выделением молекулярного азота и образованием ими-нильного радикала, что делает их удобными предшественниками многих классов органических соединений. В зависимости от условий реакции может происходить образование кетонов, иминов, а также незамещенных енаминов.

В представленной работе обнаружено и проведено селективное присоединение *N*-оксильных радикалов к винил азидам с образованием *O*-замещенных оксимов с необычным фрагментом N-O-N. Последовательное образование связей С-О и N-О достигается за счет генерации и присоединения имид-*N*-оксильных радикалов с последующей рекомбинацией их с ими-нильными радикалами (рис.1).

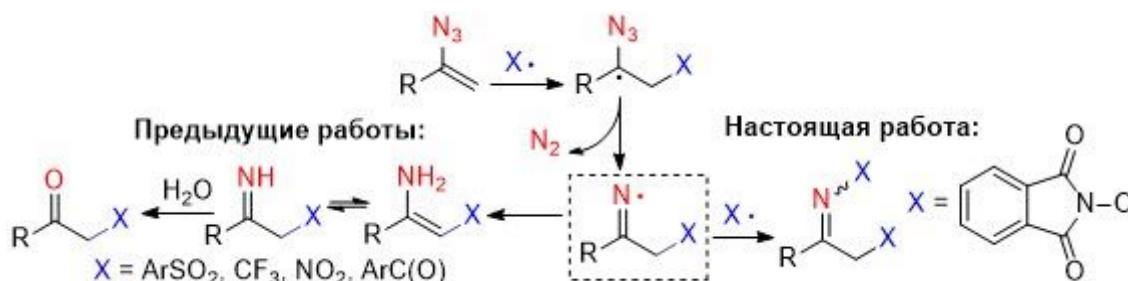


Рис.1 Превращения винил азидов с участием ими-нильных радикалов

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №21-43-04417.

Литература

- Mulina O.M., Zhironkina N.V., Paveliev S.A., Demchuk D.V. Electrochemically Induced Synthesis of Sulfonylated *N*-Unsubstituted Enamines from Vinyl Azides and Sulfonyl Hydrazides // *Organic Letters*. 2020, №22(5), p. 1818-1824.
- Ning Y., Zhao X.-F., Wu Y.-B., Bi X. Radical Enamination of Vinyl Azides: Direct Synthesis of *N*-Unprotected Enamines // *Organic Letters*. 2017, №19(2), p. 6240-6243.
- Kong X., Liu Y., Lin L., Chen Q., Xu B. Electrochemical synthesis of enamines via a decarboxylative coupling reaction // *Green Chemistry*. 2019, №21(14), p. 3796-3801.
- Wang Q., Huang J., Zhou L. Synthesis of Quinolines by Visible-Light Induced Radical Reaction of Vinyl Azides and α -Carbonyl Benzyl Bromides // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2015, №357(11), p. 2479-2484.

Создание твёрдых липидных наночастиц на основе монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих амидные и карбоксильные группы.

Филимонова Д.А., Назарова А.А., Якимова Л.С.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: filimon.darya@gmail.com

Твердые липидные наночастицы (ТЛН) были разработаны в начале 1990-х годов как система, альтернативная традиционным коллоидным носителям (эмульсиям, липосомам и полимерным наночастицам). ТЛН представляют собой субмикронный коллоидный носитель, который состоит из физиологического липида, диспергированного в воде или водном растворе поверхностно-активного вещества. Твёрдые липидные частицы обладают такими свойствами, как малый размер, большая площадь поверхности, высокая загрузка лекарственного средства, что делает их привлекательными для улучшения характеристик фармацевтических препаратов. Кроме того, ТЛН привлекают внимание исследователей в качестве носителя лекарственных средств. На сегодняшний день, в литературе представлен ряд работ, рассматривающих нетоксичные амфифильные производные макроциклических соединений (каликс[n]арены, циклодекстрины) в качестве аналогов липидов. Применение макроциклических соединений для создания твёрдых липидных наночастиц позволит управлять размером и поверхностным зарядом частиц, что приведет к улучшению проникновения и пролонгирования лекарственного средства. Пиллар[n]арены являются сравнительно молодым классом макроциклических соединений, впервые описанным в 2008 году. Пилларарены, как и хорошо известные классы макроциклических соединений (краун-эфир, циклодекстрины, каликсарены), склонны образовывать комплексы типа «гость-хозяин». Однако наряду с этим они обладают рядом привлекательных характеристик, таких как синтетическая доступность, планарная хиральность, трубчатая пространственная структура, формирующая электронодонорную полость, а также возможность дальнейшей функционализации макроциклической платформы вследствие наличия свободных гидроксильных групп.

В рамках настоящей работы были синтезированы новые монозамещённые пиллар[5]арены, содержащие одновременно амидные, карбоксильные и гидроксильные фрагменты. Структура полученных соединений подтверждена комплексом физических методов ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК спектроскопией, масс-спектрометрией (MALDI), а состав – элементным анализом. На основе синтезированных макроциклов были получены твёрдые липидные наночастицы на основе, со средним диаметром 90 нм.

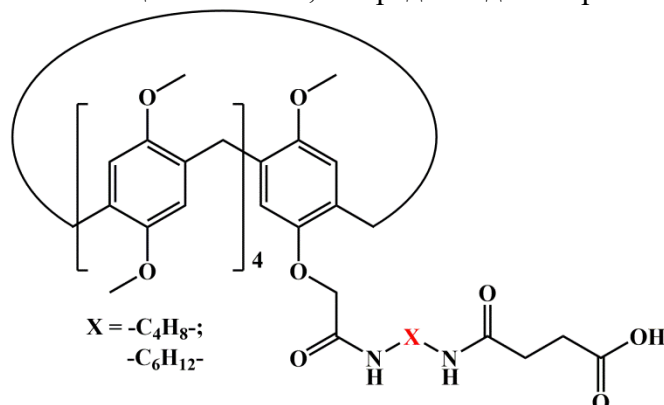


Рисунок 1. Схематическое изображение синтезированных монозамещённых пиллар[5]аренов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-03-00816 а) и гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2499.2020.3).

Однореакторный метод синтеза функционализированных 1-пирролинов из 2*H*-азиринов и диазокарбонильных соединений

Филиппов И.П.,¹ Ростовский Н.В.¹

Студент, 2 курс магистратуры

¹Санкт-Петербургский Государственный Университет,

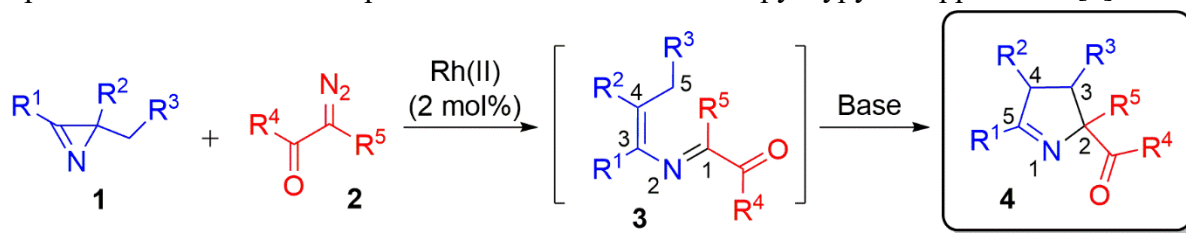
Институт Химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: 25ifil@mail.ru

Среди множества производных пиррола одним из важнейших и наиболее широко исследуемых производных является 1-пирролин. Соединения, содержащие в своем составе фрагмент 1-пирролина, обладают разнообразной биологической активностью и входят в состав некоторых природных соединений, в связи с чем они являются привлекательными объектами медицинской химии. Известны производные 1-пирролина, проявляющие антидиабетические, противоинфекционные, противовирусные и антибактериальные свойства. На сегодняшний день описан широкий ряд эффективных подходов к синтезу 1-пирролинов. Однако не все из них позволяют вводить заместители в положения 3 и 4 пирролинового кольца, а некоторые из этих методов требуют высокой загрузки (до 15 мол.%) дорогостоящих катализаторов на основе металлов платиновой группы, что является их существенным недостатком [1].

В настоящей работе нами был разработан новый подход к синтезу производных 1-пирролина **4** с использованием основно-катализируемой 1,5-циклизации 4-алкил-2-азабута-1,3-диенов **3**, которые в свою очередь могут быть получены в реакции 2*H*-азирина **1** и родиевого карбеноида, генерируемого *in situ* из диазосоединения **2** [2]. Предлагаемый метод позволяет с хорошими выходами получать 1-пирролины **4**, содержащие арильную, алкильную и сложноэфирную группы в положениях 2–4 пирролиновой системы. Наиболее высокие выходы пирролинов наблюдаются при циклизации азабутадиенов, полученных из диметилдиазомалоната и содержащих при C4 и C5 заместители, отличные от водорода. Кроме того, важным преимуществом разработанного метода является возможность использования в качестве исходных соединений 4-алкилизоксазолов вместо 2*H*-азиринов, что открывает дополнительные перспективы для введения различных заместителей в структуру 1-пирролинов [3].



Литература

1. N.S. Medran, A. La-Venia, S.A. Testero.// RSC Adv., v. 9, p. 6804–6844 (2019).
2. I.P. Filippov, M.S. Novikov, A.F. Khlebnikov, N. V. Rostovskii.// EurJOC, v. 19, p. 2904–2913 (2020).
3. N. V. Rostovskii, A. V. Agafonova, I. A. Smetanin, M. S. Novikov, A. F. Khlebnikov, J. O. Ruvinskaya, G. L. Starova.// Synthesis, v. 49, 4478–4488 (2017).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-10090). Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества» за помощь в выполнении работы.

Исследование реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрилиминов к 5-индолиден-2-тиогидантоинам

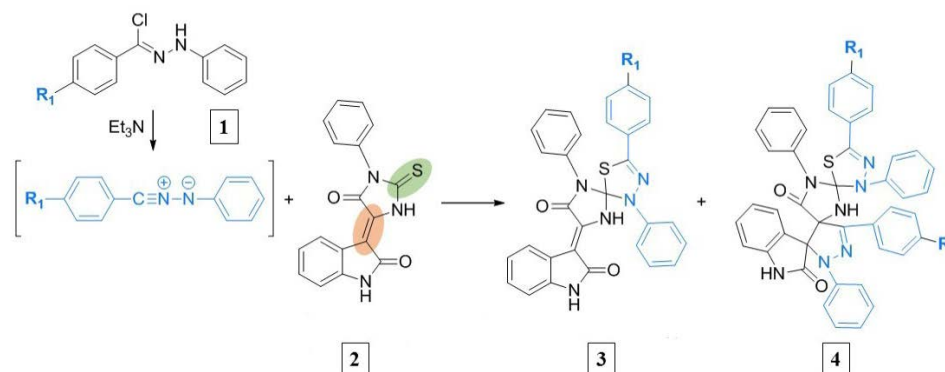
Филькина М.Е.

Студент, 6 курса специалитета

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

E-mail: suuperolen@yandex.ru

Нитрилимины являются высокоактивными диполями и вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с широким спектром диполярофилов, содержащих кратные связи углерод-углерод и углерод-гетероатом. В литературе описано множество примеров присоединения нитрилиминов к моно- и дизамещенным олефинам [1], однако с увеличением числа заместителей при двойной связи реакционная способность диполярофилов заметно снижается [2]. Так, для циклоприсоединения нитрилиминов к тетразамещенным двойным связям существует всего два примера [2],[3]. Из литературных источников также известно, что при наличии альтернатив, наиболее предпочтительным является циклоприсоединение нитрилиминов по двойным связям сера-углерод [4]. В настоящей работе рассматриваются особенности циклоприсоединения нитрилиминов к 5-индолиден-2-тиогидантоинам.



Нитрилимины генерируются *in situ* в ходе реакции дегидрохлорирования гидразонилхлоридов путем добавления основания. Взаимодействие производных нитрилиминов (1) с 5-индолиден-2-тиогидантоинами (2) при варьировании растворителя и температуры процесса приводит к образованию спиро- (3) и триспироциклических продукты (4) в различном соотношении. Предпочтительным является циклоприсоединение 1,3-диполя по связи C=S с образованием продукта присоединения одной молекулы нитрилимина (3). В ходе исследования было показано, что с использованием более высококипящих растворителей увеличивается глубина протекания реакции по тетразамещенной двойной связи, в результате чего продукт (3) вступает в реакцию со вторым эквивалентом нитрилимина, что приводит к образованию триспироциклических аддуктов (4) с бо́льшими выходами.

Литература

1. Huisgen, R., Seidel, M., Wallbillich, G., Knupfer, H. Diphenyl-nitrilimin und Seine 1,3-Dipolaren Additionen an Alkene und Alkine. *Tetrahedron* 1962, 17(1), 3–29.
2. Huisgen, R., Grashey, R., Seidel, M., Knupfer, H., Schmidt, R. 1,3-Dipolare Additionen, III. Umsetzungen des Diphenylnitrilimins mit Carbonyl und Thiocarbonyl-Verbindungen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1962, 658(1), 169–180.
3. Strauss, H., Otto, A. 1,3-Cycloadditions to Highly Substituted, Strained Double Bonds: Spiro-β-Lactams from α-Methylidene-β-Lactams by Reactions with Diphenylnitrilimine, Acetonitrile Oxide, Nitrones, and Diazomethane. *Helv. Chim. Acta.* 1997, 80(6), 1823–1830.
4. Linden, A., Awad, H., Heimgartner, H. A Rhodanine Derivative and Its Cycloadduct with Diphenyl Nitrile Imine. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1999, 55(11), 1877–1881.



Синтез и цитотоксическая активность циклических гетероциклов, содержащих пероксидный фрагмент

Фоменков Д.И., Белякова Ю.Ю., Радулов П.С., Ярёмченко И.А., Терентьев А.О.

Аспирант, 1 год обучения

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,
Москва, Россия

E-mail: cpl.fom@gmail.com

В настоящее время в промышленности производится множество пероксидов, которые используются в качестве инициаторов радикальной полимеризации ненасыщенных соединений, для сшивки полимеров. Открытие в 1972 году природного пероксида артемизинина вызвало огромный интерес ученых по всему миру к органическим пероксидам. Было обнаружено множество биологически активных пероксидов с широким спектром биологического действия: антигельминтным, противоопухолевым, противомаларийным, фунгицидным, а также другими видами активностей. Одним из перспективных классов органических пероксидов являются тетраоксаны и триоксоланы (озониды).

В настоящей работе нами был предложен селективный метод синтеза циклических гетероциклов, содержащих пероксидный фрагмент (Схема 1).

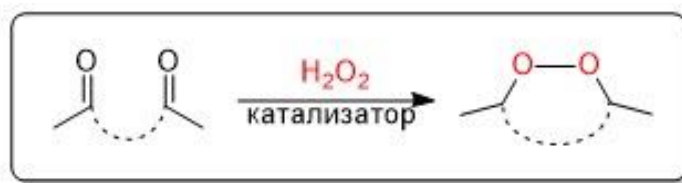


Схема 1. Синтез циклических пероксидов

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-43-04417).

Литература

1. Yaremenko, I. A.; Radulov, P. S.; Belyakova, Y. Y.; Demina, A. A.; Fomenkov, D. I.; Barsukov, D. V.; Subbotina, I. R.; Fleury, F.; Terent'ev, A. O. *Chem.–Eur. J.* **2020**, *26*, 4734-4751.
2. Yaremenko, I. A.; Syroeshkin, M. A.; Levitsky, D. O.; Fleury, F.; Terent'ev, A. O. *Med. Chem. Res.* **2017**, *26*, 170.
3. Terent'ev, A. O.; Borisov, D. A.; Chernyshev, V. V.; Nikishin, G. I. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3335.
4. Terent'ev, A. O.; Yaremenko, I. A.; Vil', V. A.; Moiseev, I. K.; Kon'kov, S. A.; Dembitsky, V. M.; Levitsky, D. O.; Nikishin, G. I. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2613.
5. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Fomenkov D.I., Levitsky D.O., Fleury F., Terent'ev A.O. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*(6).





Получение α - и бисимидоакрилатов при катализе третичными фосфинами Фризен А.Д., Ильин А.В.

Студент, 5 курс специалитета
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казань, Россия

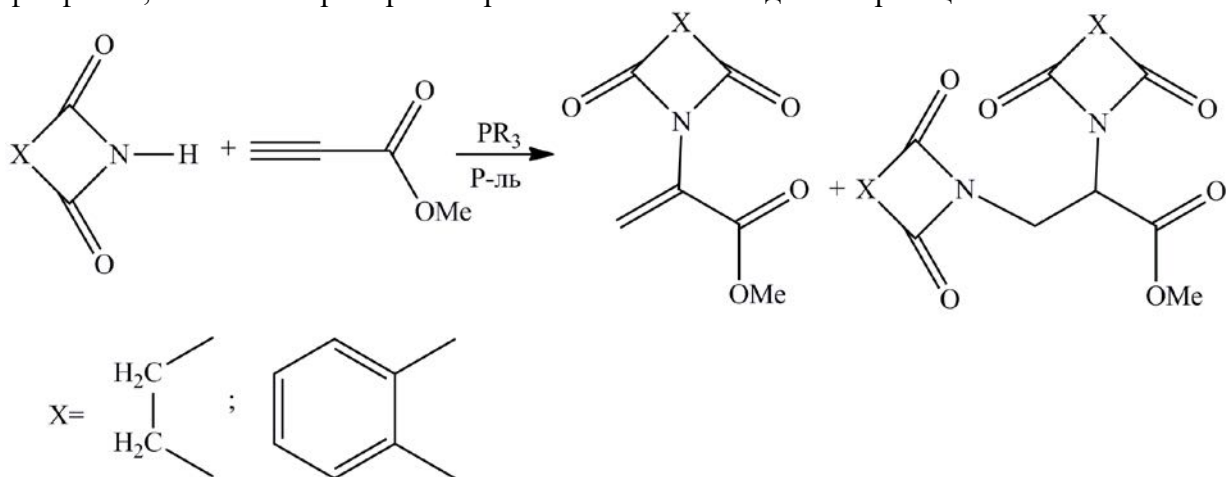
E-mail: aleksandrafrizen@yandex.ru

Применение производных имидов двухосновных карбоновых кислот широко известно в литературе, и в основном связано с их высокой биологической активностью.

Широкое распространение получили производные сукцинимидов. К примеру они нашли свое применение в качестве противосудорожных препаратов/ Еще одним заслуживающим внимания соединением содержащим сукцинимидный фрагмент является Метил- α -(метилсукцинимидо)акрилат более известный как версимид.

Удобным методом синтеза α -замещенных акрилатов, являются реакции присоединения различных пронукулефилов по тройной связи соответствующего активированного алкина, которые протекают в присутствии третичных фосфинов в качестве катализаторов. Применение каталитических реакций присоединения является одним из основных трендов сегодняшних дней в синтетической химии, поскольку данный тип взаимодействия полностью отвечает правилам зеленой химии. Еще одним немаловажным условием является применение в качестве катализаторов соединений, которые не содержат тяжелых металлов и разрушаются с образованием малотоксичных производных.

В ходе данного исследования были разработаны методы фосфин-катализируемого α , β и вицинального бисприсоединения имидов дикарбоновых кислот по кратным связям электрон-дефицитных алкинов. Реакции бисприсоединения могут быть проведены в несколько этапов с выделением и без промежуточных продуктов. При этом на каждой стадии были использованы различные пронукулефилы. Благодаря различной реакционной способности соединений, использованию различных растворителей и третичных фосфинов, можно контролировать региоселективность данных реакций.



Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1822.2020.3.

**Синтез, строение и биологическая активность оптически чистых сульфоксидов и сульфонов на основе 2(5*H*)-фуранонов, моно- и дитиолов**

Хабибрахманова А.М.,¹ Раббаниева Э.С.,¹ Шарафутдинов И.С.,² Каюмов А.Р.,² Лодочникова О.А.,¹ Курбангалиева А.Р.¹

Младший научный сотрудник

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²Институт фундаментальной медицины и биологии, Казань, Россия

E-mail: alsu-khabibrakhmanova@mail.ru

Гетероциклические соединения ряда 2(5*H*)-фуранона весьма разнообразны и широко используются в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Данные соединения играют значительную роль в поиске, дизайне и разработке новых лекарственных препаратов и фармакологически активных фрагментов. Несомненный интерес вызывают сульфоксиды и сульфоны 2(5*H*)-фуранонового ряда, особенно оптически активные производные. Данная работа посвящена разработке методов синтеза, исследованию строения и биологически активных свойств стереоизомерно чистых тиоэфиров, бис-тиоэфиров, сульфоксидов и сульфонов на основе моно- и дитиопроизводных 2(5*H*)-фуранона, несущих фрагменты монотерпеновых спиртов в пятом положении цикла.

При взаимодействии 5-гидрокси-2(5*H*)-фуранонов с *l*- и *d*-ментолами и *l*-борнеолом получены соответствующие 5-ментилокси- и 5-борнилоксипроизводные в виде смесей диастереомеров, из которых выделены индивидуальные стереоизомеры. Последние в реакциях с ароматическими тиолами в присутствии Et₃N привели к образованию новых 4-арилсульфанилфуранонов. Арилтиоэфиры вовлечены в реакции окисления системой H₂O₂ / CH₃COOH или *m*-хлорнадбензойной кислотой, в результате выделены хиральные сульфоксиды и сульфоны. В реакциях 7-гидрокси-2,3-дигидро-[1,4]дитиино[2,3-*c*]фуран-5(7*H*)-она с терпеновыми спиртами получены бициклические дитиопроизводные, которые окислены до моносульфоксидов с SO-группой у атома углерода C³ пятичленного цикла. При кипячении 5(*S*)-(*l*-ментилокси)-2(5*H*)-фуранона с этан-1,2-дитиолом и пропан-1,3-дитиолом в присутствии Et₃N выделены оптически активные бис-тиоэфиры «мостикового строения», содержащие два фрагмента 2(5*H*)-фуранона. Синтезированы оптически активные бисульфоны при обработке бис-тиоэфиров избытком H₂O₂ в уксусной кислоте. Строение соединений доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР, в ряде случаев методом РСА.

Среди новых синтезированных соединений выявлены сульфоны 2(5*H*)-фуранонового ряда с выраженной противовоспалительной, а также антимикробной и противогрибковой активностью в отношении *Staphylococcus*, *Bacillus*, *Streptococcus* и *Candida*. Показано повышение эффективности антибиотиков за счёт присутствия фуранонов против планктонных бактериальных клеток и клеток в составе биоплёнки [1]. Высказано предположение о возможном молекулярном механизме действия сульфонов на клетки бактерий [2].

Литература

1. Sharafutdinov, I.S., Trizna, E.Y., Baidamshina, D.R., Ryzhikova, M.N., Sibgatullina, R.R., Khabibrakhmanova, A.M., Latypova, L.Z., Kurbanalieva, A.R., Rozhina, E.V., Klinger-Strobel, M., Fakhrullin, R.F., Pletz, M.W., Bogachev, M.I., Kayumov, A.R., Makarewicz, O. Antimicrobial effects of sulfonyl derivative of 2(5*H*)-furanone against planktonic and biofilm associated methicillin-resistant and -susceptible *Staphylococcus aureus* // *Frontiers in Microbiology*. 2017, №8. Art. № 2246.
2. Sharafutdinov, I.S., Pavlova, A.S., Akhatova, F.S., Khabibrakhmanova, A.M., Rozhina, E.V., Romanova, Y.J., Fakhrullin, R.F., Lodochnikova, O.A., Kurbanalieva, A.R., Bogachev, M.I., Kayumov, A.R. Unraveling the molecular mechanism of selective antimicrobial activity of 2(5*H*)-furanone derivative against *Staphylococcus aureus* // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019, №20(3). Art. № 694.





Синтез и цитотоксичность 1,2,3-триазолсодержащих фосфонатов с N-ацетил-D-глюкозаминовым фрагментом

Хабибулина Л.Р.^{1,2}

Студент, 1 курс магистратуры

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

e-mail: leysanchick@gmail.com

α -Аминофосфоновые кислоты привлекают внимание исследователей, так как они являются биоизостерами природных α -аминокислот, а также обладают устойчивостью к гидролизу фосфатазами за счет наличия P-C-связи [1,2]. Среди всего многообразия синтезированных α -аминофосфонатов значительный интерес вызывают гликозилфосфонаты, которые благодаря наличию углеводного фрагмента обладают более высокой биодоступностью [3].

Были синтезированы α -оксофосфонаты **3**, **4** и α -аминофосфонаты **6**, **7** (схема 1). Для синтеза гликозилфосфонатов **3** и **6** была использована реакция азид-алкинового циклоприсоединения, между азидом триацетата N-ацетил-D-глюкозамина **1** и пропаргилзамещенными фосфонатами **2** и **5**. В результате были получены гликозилфосфонаты **3** и **6**, у которых на следующей стадии была удалена ацетатная защита и получены соединения **4** и **7** (схема 1).

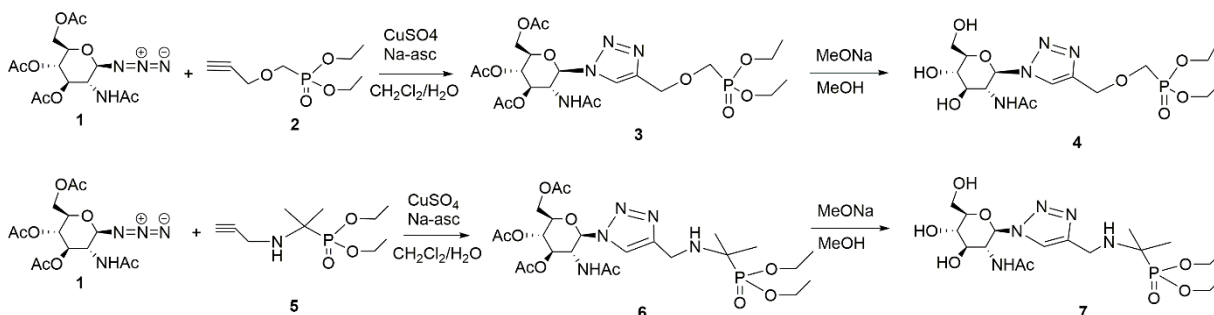


Схема 1 – Синтез целевых гликозилфосфонатов.

У полученных соединений была исследована цитотоксичность в отношении раковых клеточных линий A549, M-HeLa, HuTu80, PanC-1, HL-60 и здоровой линии клеток Wi-38. Синтезированные соединения продемонстрировали умеренную противораковую активность при полном отсутствии токсичности в отношении нормальной клеточной линии.

Литература

1. Pachamuthu K. Synthesis of Glycosyl Phosphonates by Michael-Type Addition to 2-Nitroglycals // *European Journal Organic Chemistry*. 2004, V.19. p. 3959–3961
2. Song Y. Synthesis and Antifungal Activity of Novel Chiral α -Aminophosphonates Containing Fluorine Moiety // *Chinese Journal of Chemistry*. 2006, V.24. p.1581–1588
3. Grison C. Concise Synthesis of P-Glycosyl Alkenylphosphonates and P,C-di and P,P,C tri-Glycosyl Phosphonates // *Journal of Carbohydrate Chemistry*. 2009, V.28. p.12–38.



Синтез новых флуорофоров на основе полизамещенных 5-гидроксиизохинолонов

Хитров М.Д.,^{1,2} Белый А.Ю.²

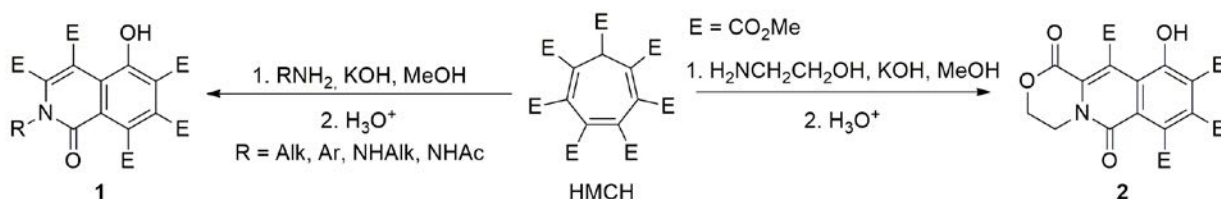
Студент, 2 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

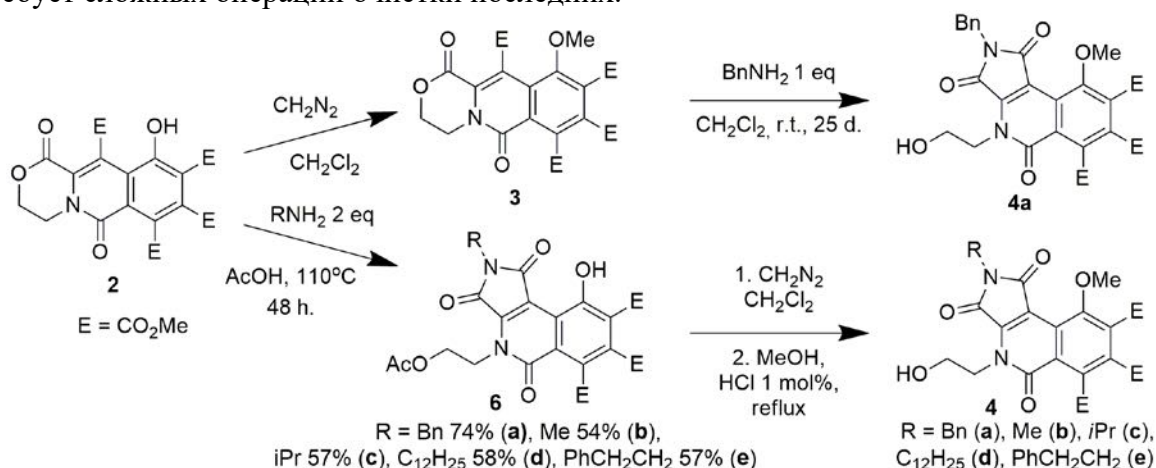
²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: mikhail.d.khitrov@gmail.com

Ранее было показано, что взаимодействие гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена (НМСН) с первичными аминами и их аналогами (анилинами, гидразинами, гидразидами) в присутствии основания ведет к полизамещенным 5-гидроксиизохинолонам **1**, которые проявляют флуоресцентные свойства [1].



В настоящей работе мы исследовали влияние структуры производных **2** на флуоресцентные свойства полученных соединений. Мы показали, что при обработке соединения **2** диазометаном происходит количественное метилирование по кислороду, приводящее к соединению **3**. В свою очередь, соединение **3** способно вступать в реакцию с аминами, давая имиды **4**, однако данный процесс протекает достаточно медленно и осложнён образованием диамида в результате раскрытия имидного цикла амином. Таким образом, в качестве подхода к соединениям **4** нами был разработан более удобный маршрут. Так, при взаимодействии соединения **2** с аминами в уксусной кислоте образуются имиды **6**, причём раскрытие имидного цикла не наблюдается. Дальнейшее метилирование диазометаном и деацилирование приводит к целевым имидам **4** и не требует сложных операций очистки последних.



Исследование флуоресцентных свойств полученных соединений показало, что как метилирование, так и введение имидного фрагмента оказывает сильное влияние на флуоресцентные свойства. Метилирование смещает спектр флуоресценции в ультрафиолетовую область, тогда как введение имидного фрагмента смещает его в длинноволновую область.

Литература

- Belyu A. Y., Platonov D. N., Salikov R. F. et al. Electron deficient 5-hydroxy-1,2-dihydroisoquinolin-1-ones – A new class of fluorescent dyes with large Stokes shifts. *Dyes and Pigments*, 2021, 187, 109107.



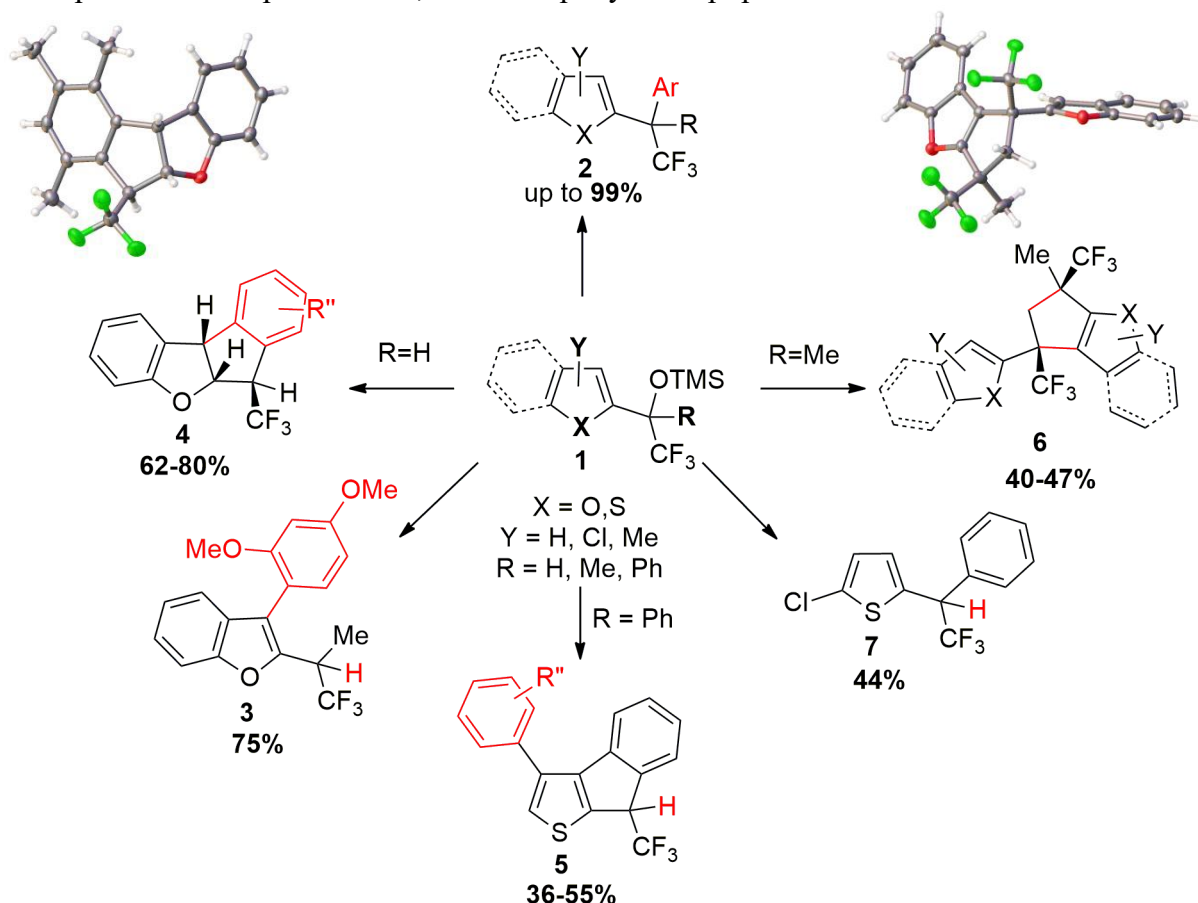
Реакции (α -Me₃SiO-трифторалкил)-тиофенов и бензофуранов с аренами в CF₃SO₃H

Хорошилова О.В.

Аспирант, 2 год аспирантуры
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: okhorosh@mail.ru

На сегодняшний день как пятичленные гетероциклы, широко распространенные в природе и играющие ключевую роль в биохимических процессах, так и фторорганические соединения, получившие широкое распространение в 1970-х годах в качестве лекарственных препаратов, активно применяются в медицинской химии [1, 2]. В связи с этим разработка новых методов синтеза и модификации фторсодержащих пятичленных гетероциклов ряда тиофена, фурана, включая их бензоконденсированные производные, является актуальной задачей не только в химии, но и в биологии и медицине.

Нами найдено, что производные (α -Me₃SiO-трифторалкил)-тиофенов и бензофуранов **1** могут выступать строительным блоком для создания различных фторсодержащих гетероциклических соединений под действием CF₃SO₃H (TfOH). Так, взаимодействие с аренами приводит к продуктам арилирования боковой цепи **2** и кольца **3**, новым инданобензофурановым **4** и инденотиофеновым **5** производным. В отсутствие подходящего внешнего нуклеофила могут быть получены продукты электрофильной "димеризации" гетероциклов **6**, а также продукт гидрирования боковой цепи **7**.



Литература

1. G. A. Patani, E. J. La Voie. Bioisosterism: A rational approach in drug design // *Chem. Rev.*, 1996, 96, 3147.
2. H. J. Bohm *et al.* Fluorine in medicinal chemistry // *ChemBioChem.*, 2004, 5, 637.





Функционально замещённые спироциклические нитроксильные радикалы для гиперполяризации ядер в биологических системах
Хорошунова Ю.В.,^{1,2} Морозов Д.А.,² Кириллюк И.А.²

Аспирантка, 2 курс аспирантуры, м.н.с.

¹*Новосибирский государственный университет,*

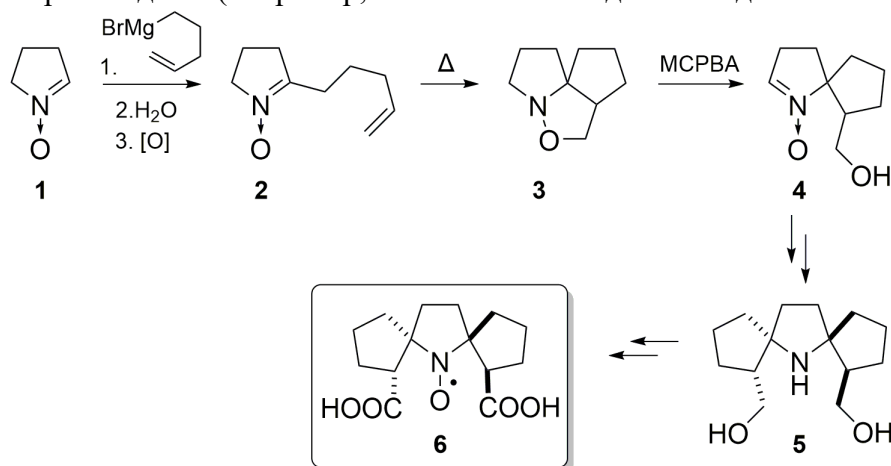
Факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

²*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова,*
Новосибирск, Россия

E-mail: yulianna-1996@mail.ru

Усиление сигнала ЯМР за счёт переноса магнитной поляризации с электронов на ядра (эффекта Оверхаузера) – перспективная технология, используемая в структурной биологии, материаловедении и магнитно-резонансной томографии. В одном из вариантов этой технологии в образец добавляют парамагнитные вещества (например, нитроксильные радикалы или бирадикалы) и производят поляризацию неспаренных электронов в магнитном поле с помощью радиоизлучения резонансной частоты. Наиболее эффективные современные реагенты для поляризации содержат нитроксильные радикалы со спироциклическими фрагментами в окружении нитроксильной группы, что обеспечивает высокие времена спиновой релаксации и более эффективный перенос поляризации.[1] В нашей лаборатории разработаны методы синтеза подобных радикалов с дополнительными функциональными группами в спироциклоалкановых фрагментах. Стереохимические особенности ключевой стадии в этих синтезах – внутримолекулярной реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения в алкенилнитронах – обеспечивают пространственную затруднённость нитроксильной группы. В результате полученные радикалы сочетают в себе прекрасные релаксационные характеристики и высокую устойчивость к восстановлению, что особенно важно при исследовании биологических образцов.[2]

В данной работе представлен синтез высоко устойчивого конформационно жесткого нитроксильного радикала **6** с двумя спироциклическими фрагментами из незамещённого пирролин-*N*-оксида **1**. Окисление гидроксиметильных групп в карбоксильные обеспечивает растворимость в воде и открывает возможность для синтеза разнообразных производных (например, спиновых меток для исследования биомолекул).



Литература

1. Casano, G., et al. Polarizing agents: Evolution and outlook in free radical development for DNP // *eMagRes*. 2018, V. 7, p. 195–208.
2. Morozov, D. A., et al. Synthesis of a Chiral C₂-Symmetric Sterically Hindered Pyrrolidine Nitroxide Radical via Combined Iterative Nucleophilic Additions and Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloadditions to Cyclic Nitrones // *The Journal of organic chemistry*. 2012, V. 77, N. 23, p. 10688-10698.





Синтез конъюгатов аторвастатина с производными N-ацетил-D-галактозамина для направленного транспорта в клетки печени

Худяков А. Д., Маклакова С. Ю.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

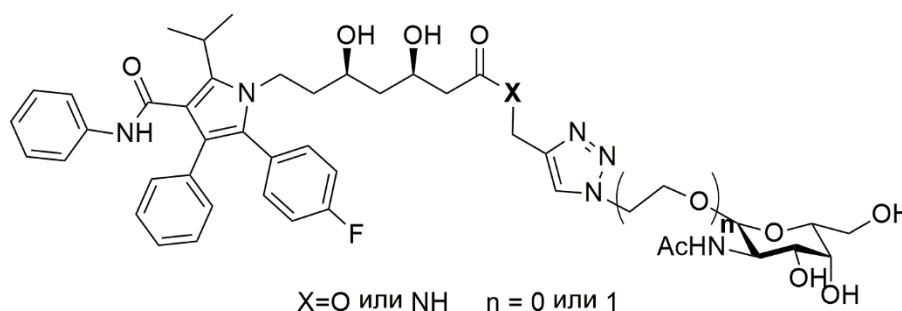
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alessandrokh0212@gmail.com

Сердечно-сосудистые заболевания являются одной из основных причин смертности, а также временной и стойкой утраты трудоспособности населения в развитых странах мира. К факторам риска развития таких распространенных патологий как ишемическая болезнь сердца и атеросклероз относят гипертонию, сахарный диабет, курение, наследственность, малоподвижный образ жизни, ожирение, и особенно гиперлипидемию. Статины - это основной класс лекарственных средств, которые применяются для лечения пациентов с гиперлипидемией и атеросклерозом. Наиболее часто назначаемым из данного класса препаратов является аторвастатин. К основным его недостаткам следует отнести низкую биодоступность при пероральном приеме (только 12% [1]), и плохую растворимость в воде (около 20 мкг/мл [2]).

Направленный транспорт лекарственных препаратов – перспективный подход медицинской химии, который позволяет устранить эти недостатки. Гепатоциты экспрессируют ряд рецепторов, которые могут быть использованы как мишень для направленного транспорта препаратов. Наиболее часто для этих целей находят применение асиалогликопротеиновый рецептор (ASGPR), что связано с его способностью переносить через мембрану высокомолекулярные соединения, быстрым циклом регенерации и преимущественным расположением на поверхности паренхимных клеток печени. Известно, что ASGPR может селективно связываться с остатками галактозы и N-ацетилгалактозамина, это позволяет осуществлять направленный транспорт лекарственных молекул с помощью данных векторных фрагментов [3]. В случае разработки систем для адресной доставки аторвастатина это представляет дополнительные преимущества, так как введение углеводных фрагментов – стандартный подход медицинской химии к увеличению гидрофильности молекул.

В рамках данной работы была синтезирована серия конъюгатов аторвастатина с несколькими лигандами ASGPR, определена их растворимость в воде и подверженность гидролизу.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00219)

Литература

1. Kim, J.-S., et al. Physicochemical properties and oral bioavailability of amorphous atorvastatin hemi-calcium using spray-drying and SAS process // International Journal of Pharmaceutics, 2008, 359, p. 211–219.
2. Shaker, M. A. Dissolution and bioavailability enhancement of Atorvastatin: Gelucire semi-solid binary system // Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2018, 43, p. 178–184.
3. D'Souza, A. A., P. V. Devarajan, P. V. Asialoglycoprotein receptor mediated hepatocyte targeting - strategies and applications // Journal of Controlled Release, 2015, 203, p. 126-139.





Синтез замещенных β -стирилмалонатов путем изомеризации 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов в присутствии GaCl_3 и пиридина

Чермашенцев Г. Р.^{1,2}, Д. Д. Борисов²

Студент, 2 курс специалитета

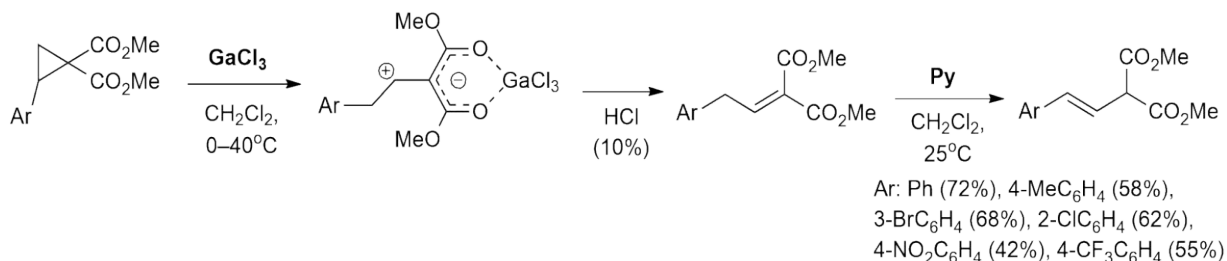
¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: chermashentsev96@mail.ru

Одной из актуальных задач современной органической химии является создание полифункциональных структур из простых субстратов за небольшое количество стадий. Одними из подобных субстратов являются β -стирилмалонаты. За последнее время нашей группой были предложены и изучены реакции стирилмалонатов с альдегидами в присутствии трихлорида галлия и эфира трихлористого бора с получением инденовых и дигидропираноновых структур, а также полициклических лактонов [1,2]. Однако универсальные способы синтеза β -стирилмалонатов в настоящий момент отсутствуют, что сильно ограничивает изучение химических свойств стирилмалонатов.

В представленной работе предложен метод получения β -стирилмалонатов посредством превращения донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ), в частности 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов в (2-арилэтилиден)малонаты под действием GaCl_3 с последующей их изомеризацией в β -стирилмалонаты в присутствии пиридина. В процесс удалось вовлечь стирилмалонаты, содержащие в ароматическом кольце как донорные, так и акцепторные заместители. На эффективность реакции влияют стерические факторы в ароматическом фрагменте и способность ДАЦ эффективно образовывать 1,2-цвиттер-ионный интермедиат с GaCl_3 . Выходы конечных продуктов были достаточно хорошими.



Таким образом, нам удалось разработать достаточно универсальный метод синтеза β -стирилмалонатов из 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов путем последовательной изомеризации данных субстратов в присутствии GaCl_3 и пиридина. Работа выполнена при поддержке гранта МН № 075-15-2020-803.

Литература

1. Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Yu. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12233.
2. Borisov D. D., Chermashentsev G.R., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 746.



**Бис-пиридилсодержащие бензотиазол-2-тио-имидазолы**

**Чорбу А.А.¹, Абрамович М.С.², Ржеутский А.В.¹, Полякова М.Н.¹, Березина А.В.¹,
Барская Е.С.¹**

Студент, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

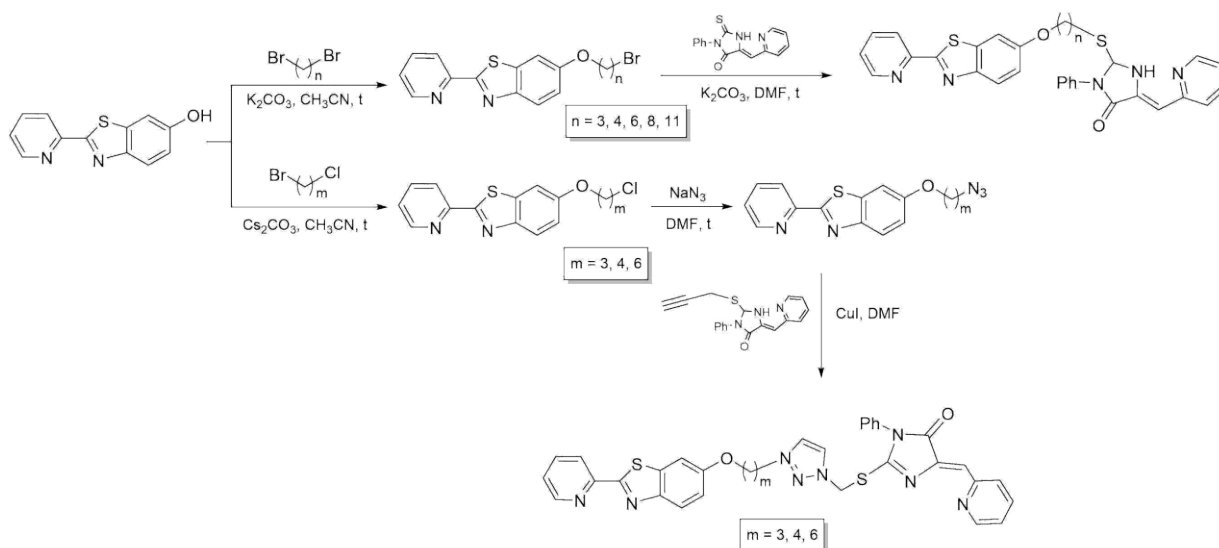
²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: chorbu.a@yandex.ru

Бензотиазолы и их комплексы имеют широкий спектр биологического действия, обладая противораковой, антибактериальной и антиоксидантной активностью. Биологической активностью обладают также соединения, содержащие фрагмент тиогидантоина, известны примеры веществ, выступающих как противораковые и антибактериальные агенты. Токсичность координационных соединений с данными лигандами оказывается много ниже токсичности лигандов, поэтому возникает необходимость получения комплексных соединений (КС) с данными лигандами.

Ранее нами было показано, что КС, содержащие тиогидантоиновый и бензотиазольный фрагменты, обладают цитотоксичностью. Комплексы с пиридин-2-илбензотиазолами содержат только ионы меди 2+ в своем составе, в отличие от комплексов с тиогидантоинами, которые способны образовывать координационные соединения, в которых медь может быть в разных степенях окисления. В зависимости от степени окисления металла в координационном центре сильно меняется способность КС проникать в клетку. Лучшие результаты биологических исследований были получены для смешанновалентных КС замещенных тиогидантоинов, поэтому интересным является получение лигандов, содержащих одновременно оба структурных фрагмента.

В данной работе нами были получены смешанные лиганды, содержащие бензотиазольный и тиогидантоиновый фрагменты, связанные через полиметиленовый и триазольный линкеры. Получение целевых лигандов осуществлялось согласно следующей синтетической схеме:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-00193).



**Новые производные антибиотиков аминогликозидов****Шаповалова К.С.¹**

Аспирант, 1 курс

¹ФГБНУ Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков

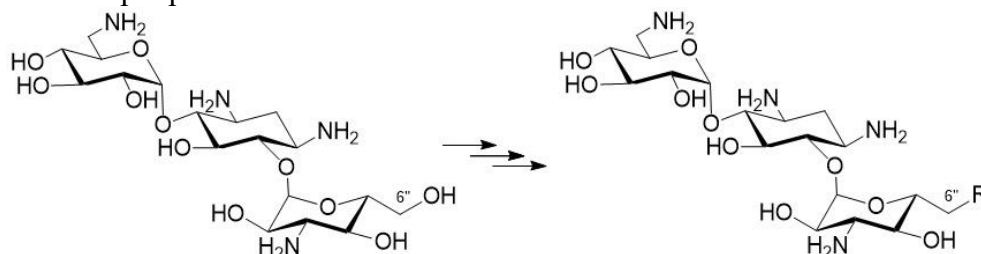
имени Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

E-mail: 79190328760@yandex.ru

Несмотря на значительные успехи в области разработки методов профилактики, диагностики и лечения, инфекционные болезни по данным Всемирной организации здравоохранения остаются в числе основных причин смертности населения. Проблема распространения антибиотикорезистентных штаммов патогенных микроорганизмов остается одним из общепризнанных глобальных вызовов системе здравоохранения во всех странах мира, включая и РФ.

Одним из давно известных, но не утративших свою актуальность классов антибиотиков, являются аминогликозиды (аминогликозидные аминоциклитолы), получившие свое название в связи с наличием в молекуле аминсахаридов, соединенных гликозидной связью с агликоновым фрагментом — гексозой (аминоциклитолом). Аминогликозидные антибиотики в последнее время привлекают особое внимание, поскольку они обладают широким спектром действия, то есть активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также действуют на микобактерии.

Тем не менее, появление штаммов патогенов, резистентных к аминогликозидам, а также наличие серьезных побочных эффектов лечения обуславливают актуальность разработки нового поколения аминогликозидных антибиотиков. Целью данной работы являлась химическая модификация антибиотиков аминогликозидов. В качестве исходного соединения для модификации выбран канамицин А, природный антибиотик, продуцируемый лучистым грибом *Streptomyces kanamyceticus* или другими родственными микроорганизмами.



В данной работе получены новые полусинтетические производные канамицина А, содержащие различные азот-содержащие заместители в положении 6''. Синтез этих производных осуществлен в 4 стадии: на первой стадии проведена установка защитных групп уретанового типа на аминогруппы канамицина А, далее была осуществлена замена 6''-гидроксигруппы на легко уходящую триизопропилбензилсульфокислотную группу, с ее последующим взаимодействием с ароматическими и алифатическими аминами, на последней стадии удаляли защитные группы с получением целевых производных канамицина А в виде соли. Структура всех полученных соединений подтверждена физико-химическими и спектральными методами, включая ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопию и масс-спектрометрию высокого разрешения. Чистота полученных соединений подтверждена методом ВЭЖХ. Изучение антибактериальной активности новых полусинтетических производных канамицина А в отношении штаммов *S. aureus* ATCC 29213, *E. coli* ATCC 25923, *P. aeruginosa* ATCC 27853, *M. smegmatis* ATCC 607 позволило выявить производное, не уступающее по активности исходному антибиотику.

Автор выражает благодарность к.б.н. Грамматиковой Н.Э. за проведение исследований по изучению биологической активности полученных соединений.



Комбинирование фармакофорных фрагментов, ингибирующих карбоангидразу и тиоредоксинредуктазу, в одной молекуле – новый подход к увеличению цитотоксичности при разработке противораковых препаратов

Шаронова Т.В.¹

Аспирант, 3 курс аспирантуры

¹Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tat.sharonowa2016@yandex.ru

Злокачественные опухоли обладают различными защитными механизмами. Среди таких механизмов выделяют сверхэкспрессию мембраносвязанных изоформ карбоангидразы (hCA IX и XII), которые защищают опухоль от гипоксии и обеспечивают защиту от закисления среды, окружающей растущую опухоль [1] и сверхэкспрессию тиоредоксинредуктазы, что способствует более высокому уровню активных форм кислорода, который обеспечивает защиту опухолевых клеток от окислительного стресса [2].

В этой работе мы предприняли попытку проверить будут ли комбинации ранее разработанных нами ингибиторов hCA IX/XII и TxR1 **1-6** оказывать более сильное антипролиферативное действие на опухолевые клетки по сравнению с ингибиторами по отдельности. Кроме того, нами было синтезировано соединение **10** (схема 1), которое объединяет в себе два ключевых фармакофорных фрагмента: первичную сульфонамидную группу и α,β -ненасыщенный акцепторный фрагмент Михаэля и было проверено приведет ли это к усилению цитотоксичности.

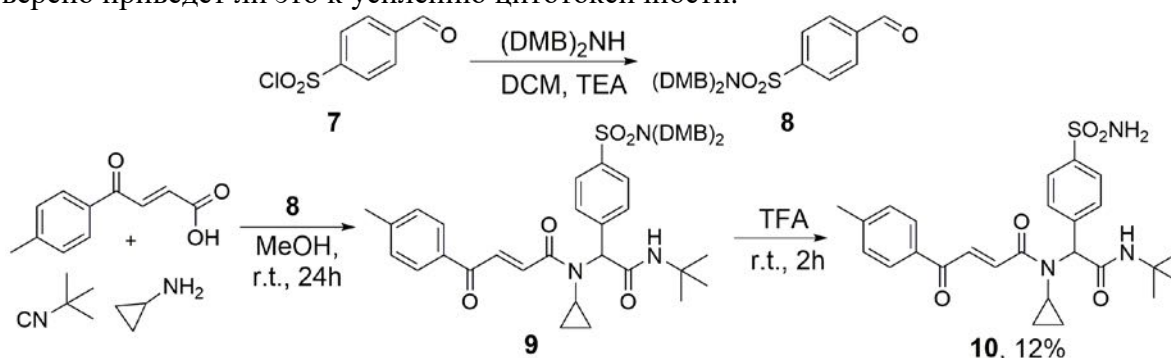


Схема 1 – Синтез молекулы **10** с двумя фармакофорными группами

Анализ цитотоксичности ингибиторов карбоангидразы **1-3** (100 μ M) в сочетании с ингибиторами тиоредоксинредуктазы **4-6** (1 μ M) показал, что все три ингибитора TxR1 **4-6** заметно усиливают цитотоксичность ингибитора карбоангидразы **2**. Однако ингибитор TxR1 **4** вызывал большое усиление антипролиферативной активности ингибиторов карбоангидразы во всех случаях.

При увеличении концентрации соединения **10** от 1 до 10 μ M наблюдалось резкое уменьшение количества жизнеспособных клеток. Для подтверждения того, что этот цитотоксический эффект зависит от дозы, была получена полная доза-ответная кривая (IC₅₀ равное 1,8 \pm 0,4 μ M).

По представленным данным была опубликована статья Krasavin, M, Sharonova, T., et al. Combining carbonic anhydrase and thioredoxin reductase inhibitory motifs within a single molecule dramatically increases its cytotoxicity // J. Enzyme Inhib. 2020, № 35(1). p. 665-671. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ гранта 19-33-90017).

Литература

1. Schwartz, L., Supuran, C.T., Alfarouk, K.O. The Warburg effect and the hallmarks of cancer // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2017, № 17. p. 164–70.
- 2 – Arner, E.S., Holmgren, A. The thioredoxin system in cancer // Semin. Cancer. Biol. 2006, № 16. p. 420–6.

Синтез и антиоксидантная активность новых производных 7-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенил)-1,3-диметил-8-(4-оксо-4*H*-хромен-3-ил)-1*H*-пурин-2,6(3*H*,7*H*)-диона

Шатохин С.С.

Аспирант 3 года обучения

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ

Минздрава России, Пятигорск, Россия

E-mail: shatohin.stanislav95@yandex.ru

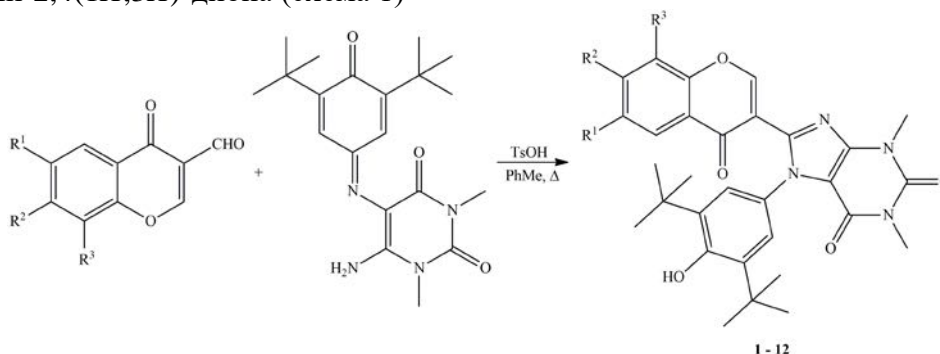
Производные хромона проявляют широкий спектр фармакологической активности [1], что в сочетании с низкой токсичностью, присущей данному классу соединений [2], делает их перспективными соединениями для поиска новых биологически активных соединений.

Многие биохимические процессы в организме человека регулируются производными пурина, синтетические аналоги которых проявляют антибактериальную, противовирусную, противогрибковую и цитостатическую активности [3].

На сегодняшний день установлена взаимосвязь между уровнем свободных радикалов в организме и развитием ряда патологий (в том числе и злокачественных новообразований), что актуализирует проблему поиска новых средств с высокой антиоксидантной активностью. Известно, что наиболее активными в отношении гидроксильных радикалов являются полифенольные соединения или молекулы, содержащие фрагмент экранированного фенола [4].

Объединение описанных выше фармакофорных фрагментов (ядра хромона, пурина (ксантина) и 2,6-ди-*tert*-бутил-фенола) позволит, на наш взгляд, получить соединения, обладающие широким терапевтическим потенциалом и низкой токсичностью.

Синтез целевых соединений осуществляли конденсацией 3-формилхромона и 6-амино-5-((3,5-ди-*tert*-бутил-4-оксоциклогекса-2,5-диен-1-илиден)амино)-1,3-диметилпиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-диона (схема 1)



Структуры полученных соединений подтверждены методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Структура соединения **1** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$) подтверждена методом РСА.

По данным *in vitro* исследований антирадикальной активности, проведенных методом DPPH-теста, все исследуемые соединения подавляют процесс образования свободных радикалов со значениями IC_{50} от $0,2 \pm 0,006$ до $0,54 \pm 0,009$ $\mu\text{моль/л}$.

Литература

1. Gaspar, A., Matos, M.J., Garrido, J., Uriarte, E., Borges, F. Chromone: A Valid Scaffold in Medicinal Chemistry // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, № 9. P. 4960–4992.
2. Keri, R.S., Budagumpi, S., Pai, R.K., Balakrishna, R.G. Chromones as a privileged scaffold in drug discovery: A review // Eur. J. Med. Chem. Elsevier Masson SAS, 2014. Vol. 78. P. 340–374.
3. Daly J.W., Padgett W., Shamim M.T., Butts-Lamb P., Waters J., 1,3-Dialkyl-8-(*p*-sulphophenyl)xanthines: potent water-soluble antagonists for A1- and A2-adenosine receptors // J. Med. Chem. 1985. Vol. 28, № 4. P. 487–492.
4. González E.A., Nazareno M.A. Antiradical action of flavonoid–ascorbate mixtures // LWT - Food Sci. Technol. 2011. Vol. 44, № 2. P. 558–564.



Синтез, идентификация и изучение биологической активности фуллерена C_{60} , модифицированного *L*-метионином

Шемчук О.С.,¹ Мещеряков А.А.¹

Студентка, 4 курс бакалавриата

¹Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: olja.shemchuk17@gmail.com

Синтез биосовместимых материалов на основе водорастворимых производных фуллерена C_{60} является актуальной задачей, так как фуллерены имеют большой потенциал применения в различных отраслях биомедицины, а именно: для доставки лекарств, биологически активных веществ (белки и нуклеиновые кислоты), а также в качестве агентов для диагностики и терапии [1].

Данная работа посвящена разработке метода синтеза и изучению биологических свойств аддуктов фуллерена C_{60} с *L*-метионином ($C_{60}[C_5H_{11}NO_2S]_3$, C_{60} -*L*-Met). В результате выполнения данной работы было синтезировано производное C_{60} -*L*-Met с высоким выходом продукта – более 80%, а также проведена идентификация с помощью физико-химических методов анализа (твердофазная ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, элементный анализ, термогравиметрия).

Было показано, что аддукт фуллерена C_{60} , модифицированный *L*-метионином, ингибирует агрегацию тромбоцитов, обладает значимой антирадикальной активностью в модельной реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (рассчитанное значение антирадикальной эффективности аддукта C_{60} -*L*-Met больше, чем у стандартного промышленного антиоксиданта – ионола), связывается с человеческим сывороточным альбумином и не оказывает генотоксичного действия на мононуклеарные клетки периферической крови человека.

Кроме того, был обнаружен протекторный эффект производного C_{60} с *L*-метионином при УФ-индуцированном повреждении коллагена. C_{60} -Met, связываясь с белком, приводит к уменьшению фотодеградации и фотосшивки коллагена, вызванных УФ-излучением, причём данный эффект носит дозозависимый характер.

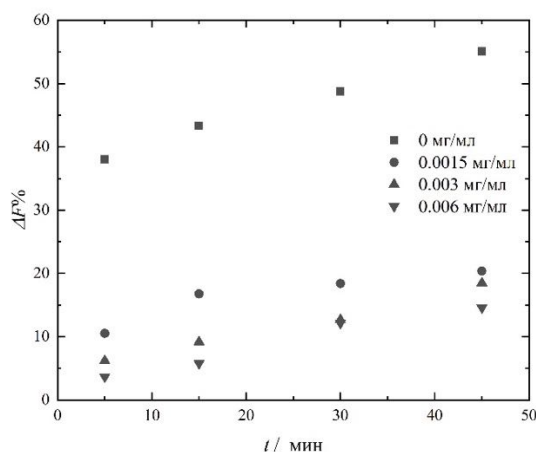


Рисунок 1 – Зависимость относительного изменения флуоресценции на длине волны 350 нм водных растворов коллагена в отсутствии и в присутствии C_{60} -Met от времени облучения.

Литература

1. Pochkaeva, E. I. и др. Fullerene derivatives with amino acids, peptides and proteins: From synthesis to biomedical application // Progress in Solid State Chemistry. 2020, №57, p. 100255.





Тиакаликс[4]арены, содержащие амидные и фенилмочевинные фрагменты по нижнему ободу: синтез и комплексообразующие свойства по отношению к анионным субстратам

Шиабиев И.Э., Вавилова А.А., Стойков И.И.

Аспирант 2 г.о.

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

E-mail: shiabiev.ig@yandex.ru

Трансмембранный перенос анионов через липидный бислой мембран – задача, объединяющая супрамолекулярную и медицинскую химию. Исследование данного процесса необходимо при разработке потенциальных лекарственных средств для лечения таких болезней, как муковисцидоз [1], эпилепсия [2], синдром Барттера [3], вызванных нарушением регуляции ионного транспорта из-за изменений в структуре ионных каналов. Основные подходы в области супрамолекулярной химии направлены на разработку трансмембранных ионных каналов и синтетических переносчиков. Кроме того, было показано, что анионные переносчики потенциально могут применяться в качестве лекарственных средств [4], за счёт способности изменять значение внутреннего рН клеток и ионный гомеостаз.

Таким образом, селективные синтетические рецепторы могут быть использованы в медицине в качестве лекарственных и диагностических средств. В связи с этим разработка и синтез систем для распознавания анионов остается одной из важных научных задач в органической химии. Для создания эффективных и селективных трансмембранных переносчиков биологически значимых анионных субстратов могут быть использованы производные (тия)каликс[4]арена, благодаря их уникальной трехмерной структуре, а также возможности функционализации макроциклической платформы.

В настоящей работе были синтезированы тиакаликс[4]арены, содержащие амидные и фенилмочевинные фрагменты, во всех трёх конфигурациях (*конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*). Структура синтезированных макроциклов была полностью подтверждена и охарактеризована комплексом физических методов: ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК спектроскопией и масс-спектрометрией. Методами динамического светорассеяния и УФ спектроскопии была изучена самосборка полученных макроциклов в растворах. Изучена комплексообразующая способность синтезированных тиакаликс[4]аренов, содержащих амидные и фенилмочевинные фрагменты, по отношению к ряду биологически значимых анионов разной формы (сферические (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), Y-образный (CH_3CO_2^-) и тетраэдрический (H_2PO_4^-)). Было оценено сродство полученных макроциклов к модельным фосфолипидным мембранам для разработки анионофорной компоненты лекарственных препаратов нового поколения.

Литература

1. Mall, M. A., Galiotta, L. J. Targeting ion channels in cystic fibrosis // J. Cystic Fibrosis. 2015, 14, p. 561–570.
2. Lerche, H., Jurkat-Rott, K., Lehmann-Horn, F. Ion channels and epilepsy // Am. J. Med. Genet. 2001, 106, p. 146–159.
3. Kuo, I. Y., Ehrlich, B. E. Ion channels in renal disease // Chem. Rev. 2012, 112, p. 6353–6372.
4. Rodilla, A.M., Korrodi-Gregorio, L., Hernando, E., Manuel-Manresa, P., Quesada, R., Pérez-Tomás, R., Soto-Cerrato, V. Synthetic tambjamine analogues induce mitochondrial swelling and lysosomal dysfunction leading to autophagy blockade and necrotic cell death in lung cancer // Biochem. Pharm., 2017, 126, p. 23–33.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-1279.2020.3).





Синтез замещенных производных юлолидина с помощью реакции 1,5-гидридного сдвига/циклизации

Широкова В.В.,^{1,2} Иконникова В.А.,^{1,2} Михайлов А.А.²

Студентка, 4 курс специалитета

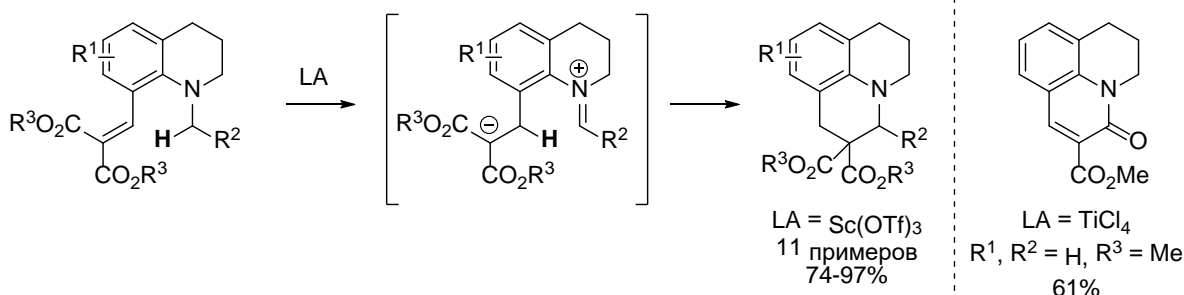
¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

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

E-mail: shirokova.vasilissa@gmail.com

C-H активация является одним из наиболее актуальных направлений в современной органической химии. Отдельно стоит отметить направление C-H активации с помощью 1,5-гидридного сдвига в орто-диалкиламиноарилденмалонатах и родственных соединениях.[1-2] Эта реакция относится к редокс-нейтральным и атом-экономичным превращениям.[3] Перенос атома водорода и перестроение электронной плотности позволяют с высокой эффективностью создавать новые циклы.

В настоящей работе было предложено использовать реакцию гидридного сдвига/циклизации для построения юлолидиновых систем – трициклических конденсированных азотистых гетероциклов. Этот класс соединений представляет большой интерес благодаря своим фотохимическим свойствам,[4] а труднодоступные замещенные производные обладают перспективной биологической активностью.[5,6]



После проведенной оптимизации условий с помощью предложенной реакции нами было получено 11 различно-замещенных производных юлолидина. В докладе будут рассмотрено влияние кислот Льюиса на селективность реакции, основные закономерности процесса, а также неожиданные наблюдения, полученные при синтезе исходных производных тетрагидрохинолина.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10195).

Литература

1. Haibach, M. C., Seidel, D. C-H // Bond Functionalization through Intramolecular Hydride Transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5010–5036.
2. Wang, L., Xiao, J. // Hydrogen-Atom Transfer Reactions. *Top. Curr. Chem.* 2016, 374 (2), 1-55
3. Peng, B., & Maulide, N. // The Redox-Neutral Approach to C-H Functionalization. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13274–13287.
4. Varejao J. O. S., Varejao E. V. V., Fernandes S. A. // Synthesis and Derivatization of Julolidine: A Powerful Heterocyclic Structure // *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4273–4310.
5. WO02059124A2
6. US5436240.



Изучение оптических свойств 6-фенилпиридина, содержащего трицианобутадиеновый фрагмент

Шишликова М.А.

Аспирант, 2 год обучения

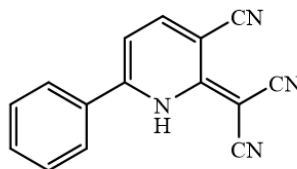
Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, химико-фармацевтический факультет, Чебоксары, Россия

E-mail: mashutka2801@yandex.ru

Сольватохромизм – это свойство веществ изменять окраску в зависимости от полярности растворителя. Это явление объясняется взаимодействием молекул растворителей с разным дипольным моментом и хромофорных групп растворённого вещества, в связи с чем изменяется энергия его основного и возбужденного электронных состояний. Это отражается в спектрах поглощения и излучения в виде смещения максимумов, изменения интенсивности и формы полос. Когда спектроскопическая полоса находится в видимой части спектра, сольватохромизм наблюдается как изменение цвета.

Цианзамещенные пиридины находят свое применение в различных областях науки. Среди них встречаются перспективные люминофоры и красители. В связи с этим, важным направлением исследования данных соединений является изучение их спектральных свойств[1].

В качестве опытного образца нами был выбран 6-фенилпиридин содержащий трицианобутадиеновый фрагмент.



На спектрах поглощения, зарегистрированных в различных растворителях, видны две полосы поглощения, одна в области 320-335 нм, вторая в диапазоне 410-470 нм. Максимумы поглощения соединения, снятого в дихлорметане и этилацетате, смещены в bathochromно относительно других систем. На спектрах флуоресценции виден один максимум, причем в дихлорметане он смещен в красную область, а в муравьиной кислоте в синюю.

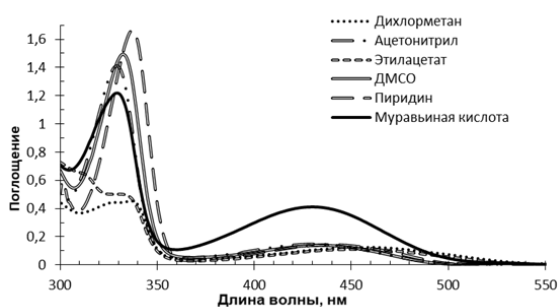


Рис.1. Спектр поглощения в разных растворителях.

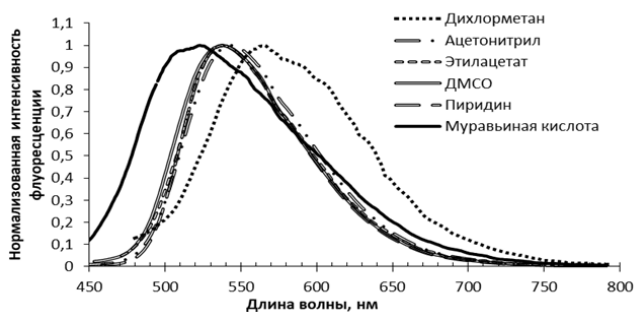


Рис.2. Нормализованный спектр флуоресценции в разных растворителях

Литература

1. Bardasov I. N. Synthesis and characterization of 2-(4-aryl-3-cyano-6-methylpyridin-2-(1H)-ylidene)malononitriles / A. U. Alekseeva, S. S. Chunikhin, M. A. Shishlikova, O. V. Ershov // Tetrahedron Letters. – 2019. – Vol. 60. – P. 1170-1173

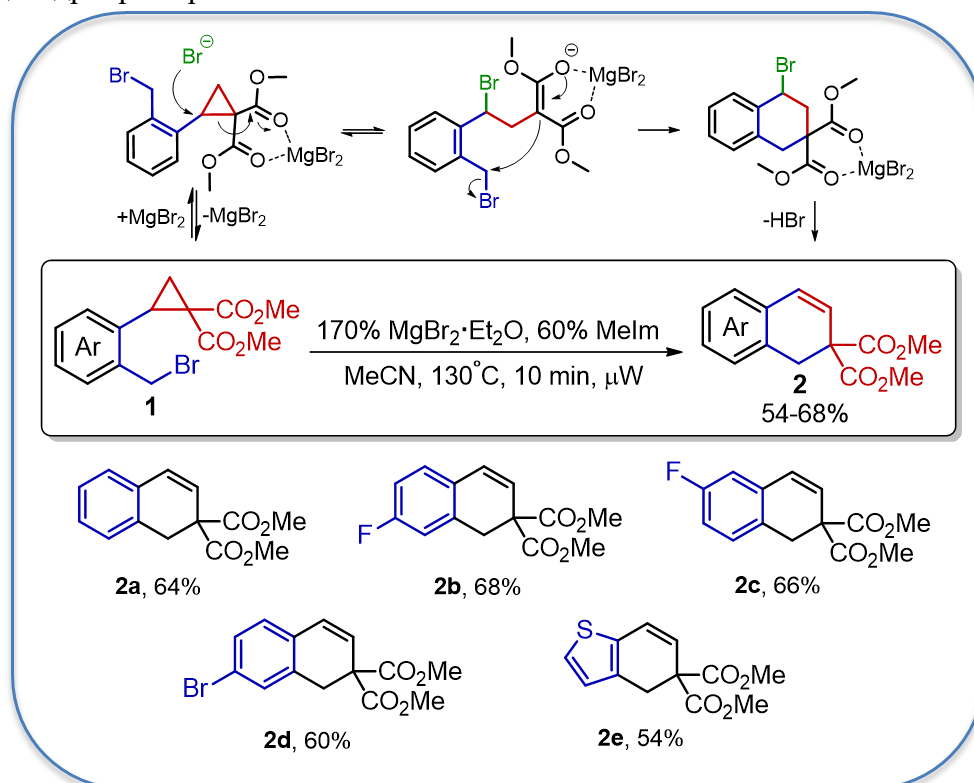
**Новый метод синтеза производных 1,2-дигидронафталина****Шорохов В.В.¹, Трушков И.В.², Иванова О.А.¹**

Аспирант, 1 год обучения

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Москва, РоссияE-mail: vitas.sh@yandex.ru

Многофункциональные строительные блоки широко используются в современном органическом синтезе благодаря способности участвовать в разнообразных реакциях, включающих сложные домино-процессы, ведущие к заметному увеличению структурной сложности в минимальное количество стадий. В этом отношении донорно–акцепторные (ДА) циклопропаны представляют собой важный класс соединений, проявляющих целый спектр реакционной способности, как характерной для малых циклов и для химии функциональных групп, присутствующих в их структурах, так и оригинальных типов превращений, возникающих из уникального сочетания этих функций и напряженного малого цикла [1].

В ходе данного исследования был разработан метод синтеза функционально замещенных 1,2-дигидронафталинов и родственных систем на основе катализируемого кислотами Льюиса раскрытия циклопропанов, содержащих в качестве донора ароматический фрагмент с бромометильной группой в *орто*-положении. Найдено, что наилучшие выходы достигаются при проведении реакции в микроволновой печи при 130°C в ацетонитриле в присутствии $MgBr_2 \cdot Et_2O$ и метилимидазола (MeIm). Мы полагаем, что эта реакция протекает как домино процесс, включающий раскрытие циклопропана бромид-ионом в соответствующий дибромид, последующее внутримолекулярное алкилирование малоната орто-бромобеметильной группой и стадию дегидробромирования.



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-20095.

Литература

1. K. Ghosh, S. Das, Recent advances in ring-opening of donor acceptor cyclopropanes using C-nucleophiles // *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, p. 965-982.



**Синтез и свойства N-алкильных производных пиперидина и морфолина****Тараскина М.Ю., Шторих К.А.**

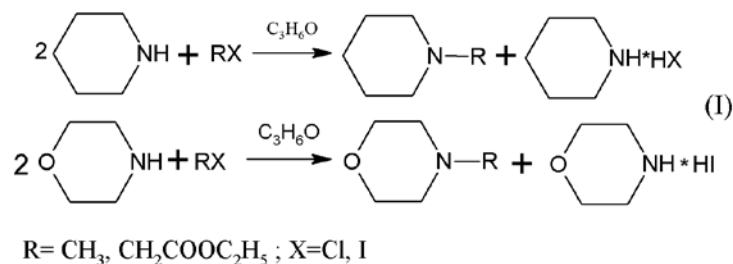
Студенты, 1 курс магистратуры

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

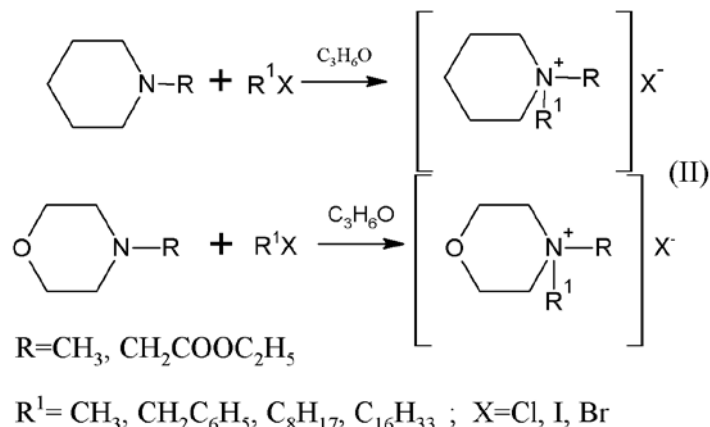
E-mail: MYuTaraskina@yandex.ru, xena.shtorih@yandex.ru

Пиперидин и морфолин являются одними из важнейших продуктов малотоннажной химии. Они находят применение в разных областях промышленности. Четвертичные соли их N-алкилпроизводных представляют интерес как ионные жидкости, КПАВ, ингибиторы коррозии, физиологически активные вещества[1-4].

В настоящей работе получены четвертичные соли N-алкилпиперидиния и N-алкилморфолиния. Соединения получены алкилированием аминов с йодметаном в соотношении 2:1 (реакция 1) [2]. N-алкилпроизводные очищены перегонкой при атмосферном давлении.



Кватернизацией N-алкилпиперидина и N-метилморфолина получены четвертичные соли (реакция 2).



Четвертичные соли представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии, чистота продукта подтверждена данными тонкослойной хроматографией, наличие галоида доказано положительным результатом на пробу Бельштейна. Данные теста на катионные ПАВ подтверждают катионную природу четвертичных солей N-метилморфолина с длинноцепочечными радикалами.

Литература

1. Пальчиков В.А. Морфолины. Синтез и биологическая активность / В.А. Пальчиков // Журнал органической химии. – 2013. – № 6. – 807-831 с
2. Гетероциклические соединения / под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ. – М.: издательство иностранной литературы; Т.6. – 1960, – 409-425 с.
3. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. Синтез и биологическая активность четвертичных солей N-алкилпиперидиния // Вестн. ТвГУ. Сер. «Химик». – 2012. – №14. – С. 78-85.
4. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. Сравнительная характеристика бактерицидных свойств четвертичных солей пиперидиния и пиперидиния // Вестн. ТвГУ. Сер. «Биология и экология». – 2009. – №2. – С. 54-58.



**Золото-катализируемое [4+2] циклоприсоединение инамидов и цианамидов. Синтез гетероарил-аннелированных 2,6-диаминопиридинов****Щербаков Н.В., Дубовцев А.Ю.**

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

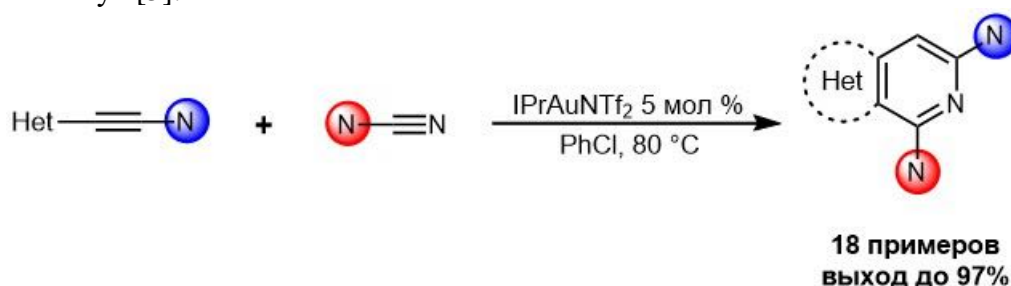
Институт химии, Санкт-Петербург Россия

E-mail: sherbakov1999what@gmail.com

Два последних десятилетия продемонстрировали огромный потенциал применения золотого катализа в органическом синтезе [1]. Комплексы золота (I) обладают уникальной особенностью активировать тройные связи углерод–углерод, что позволяет использовать легкодоступные алкины в качестве предшественников сложных органических молекул [2].

Среди разнообразных ацетиленовых субстратов особое внимание исследователей привлекают гетероатом-замещенные алкины, в частности амидо-функционализированные алкины (инамиды) – $\text{RC}\equiv\text{CN}(\text{R}')\text{EWG}$ [3]. Инамиды представляют собой удобные строительные синтетические блоки, обладающие одновременно высокой реакционной способностью, при этом региоселективность их превращений можно легко контролировать. Использование инамидов позволяет получать ценные amino-замещенные продукты. В частности, опубликованы работы, в которых инамиды вступают в разнообразные реакции циклоприсоединения в условиях катализа комплексами золота [4].

Нами разработан новый метод синтеза гетероарил-аннелированных 2,6-диаминопиридинов, основанный на золото-катализируемом [4+2] циклоприсоединении инамидов и цианамидов (см. схему). Данный метод демонстрирует высокую эффективность для широкого круга субстратов и позволяет получать целевые продукты с высокими выходами. Полученные изохинолины представляют особый интерес, в виду возможности их использования в синтезе природных соединений и биологически активных молекул [5].

**Литература**

1. Alyabyev S. B., Beletskaya I. P. Gold as a catalyst. Part I. Nucleophilic addition to the triple bond // Russian Chemical Reviews. 2017, № 86(8). p. 689–749.
2. Dorel R., Echavarren A. M. Gold (I)-catalyzed activation of alkynes for the construction of molecular complexity // Chemical reviews. 2015, № 115(17). p. 9028–9072.
3. Evans G., Coste A., Jouvin K. Ynamides: versatile tools in organic synthesis // Angewandte Chemie International Edition. 2010, № 49(16). p. 2840–2859.
4. Wang X. N. et al. Ynamides in ring forming transformations // Accounts of chemical research. 2014, № 47(2). p. 560–578.
5. Verheij M. H. P. et al. Design, synthesis, and structure–activity relationships of highly potent 5-HT₃ receptor ligands // Journal of medicinal chemistry. – 2012. – Т. 55. – №. 20. – С. 8603–8614.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-73-10022 и с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ





Синтез и исследование комплексообразующих свойств ациклических и макроциклических лигандов с катионами металлов

Шукина А.А.¹, Зубенко А.Д.¹, Калмыкова Т.П.²

Аспирант 1 года

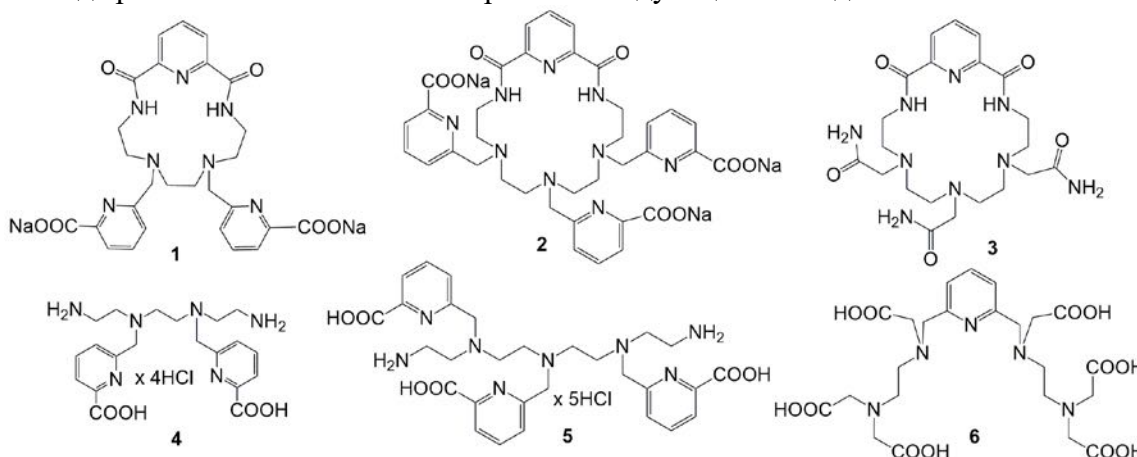
¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: annbakhareva@yandex.ru

Ядерная медицина является одним из методов диагностики и лечения онкологических заболеваний. Она основана на направленной доставке радионуклида к злокачественным опухолям [1]. Катион радиоактивного металла в устойчивый координационный комплекс связывает комплексон. Существующие в настоящее время хелаторы имеют ряд недостатков (медленное комплексообразование, кинетическая лабильность), поэтому целью данной работы является синтез новых комплексонов для радиофармпрепаратов и исследование их комплексообразующих свойств с катионами металлов.

В ходе работы нами были синтезированы следующие лиганды:



Макроциклические лиганды **1-3** получали по реакции макроциклизации с получением 15- и 18-членных азакраун-соединений с последующим N-алкилированием хелатирующими группами. Ациклические комплексоны **4, 5** были синтезированы путем гидролиза предварительно полученных N-замещенных амидных пиридин-содержащих азакраун-соединений. Ациклический лиганд **6** получали при аминировании этилендиамином 2,6-дихлорметилпиридина с последующим алкилированием и гидролизом *трет*-бутиловых эфиров.

Комплексы полученных соединений с катионами металлов были исследованы методами потенциометрического титрования, конкурентного взаимодействия, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии, ЯМР-, ИК-спектроскопии. Показано, что наиболее устойчивые комплексы образуют ациклические лиганды **5** и **6**.

lgK образования комплексов лигандов **1-6** с Cu^{2+} , Ga^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} состава 1:1

Катион	1	2	3	4	5	6
Cu^{2+}	10,4±0,1	14,6±0,1	7,4±0,1	17,9±0,4	17,9±0,3	-
Bi^{3+}	-	20,0±0,6	15,8±0,8	-	27,7±0,2	28,9±0,1
Ga^{3+}	15,2±0,2	21,2±0,1	17,2±0,2	24,4±0,1	25,4±0,4	28,3±0,1
Zr^{4+}	15,3±0,7	18,3±0,2	11,59±0,01	20,1±0,1	-	24,8±0,2

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-73-10035.

Литература

1. B.V.Egorova, O.A.Fedorova, S.N.Kalmykov. Cationic radionuclides and ligands for targeted therapeutic radiopharmaceuticals// Russ. Chem. Rev., 2019, 88 (9), 901- 924.



Диарилиодониевые соли в качестве органокализаторов в реакции получения *N*-ацилпиразолов *Юнусова С.Н.*

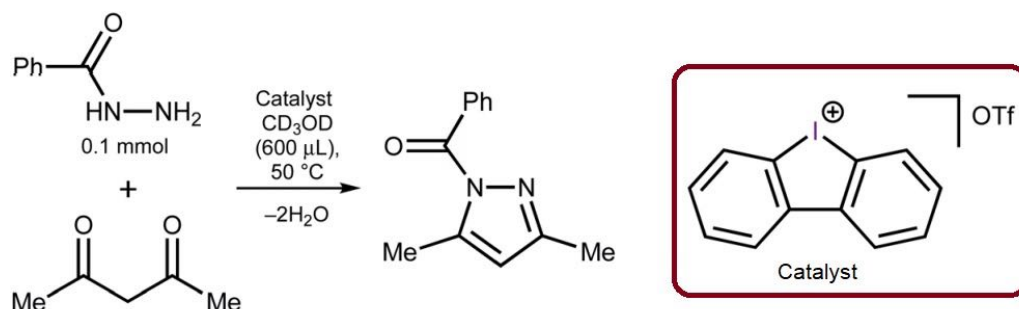
*Инженер-исследователь кафедры физической органической химии
Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: s.n.yunusova@gmail.com*

Нековалентный органический катализ донорами галогенных связей (ГС) активно изучается последнее десятилетие, но несмотря на значительные успехи в этой области, она по сей день остаётся значительно менее изученной, чем металлокомплексный катализ.

Недавно было обнаружено, что соли диарилиодония, могут служить в качестве эффективных органокализаторов, использующих ГС, каталитическая активность которых аналогична или даже выше, чем у других хорошо зарекомендовавших себя органокализаторов на основе производных йода(I).

Учитывая многообещающие каталитические свойства солей диарилиодония и малое количество опубликованных примеров их применения в гомогенном органокализе, дальнейшее исследование их активности является актуальной задачей.

В данной работе мы исследовали каталитическую активность ряда солей диарилиддония и провели сравнение их активности с другими донорами ГС в модельной реакции получения *N*-ацилпиразолов из *N*-ацетилгидразидов и ацетилацетона [1]. Данная реакция обычно требует дополнительной активации и проводится в присутствии кислоты Бренстеда или Льюиса при кипячении в течение нескольких часов. Использование соли диарилиодония позволяет провести эту реакцию в мягких условиях без использования кислот.



Чтобы понять механизм активации субстратов диарилиодониевой солью были проведены ЯМР ¹H титрование и квантово-химические расчёты, которые свидетельствовали о том, что каталитическая активность иодониевых солей обусловлена электрофильной активацией карбонильной ацетилацетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-73-10013)

Литература

1. Sevilya N. Yunusova, Alexander S. Novikov, Natalia S. Soldatova, Mikhail A. Vovk and Dmitrii S. Bolotin Iodonium salts as efficient iodine(III)-based noncovalent organocatalysts for Knorr-type reactions. RSC Advances, 11(8), 4574–4583. <https://doi.org/10.1039/D0RA09640G>



Способ получения флуоресцентных маркеров на основе 1,8-нафталимида с применением микрофлюидной технологии

Юрьев Д. Ю., Ткаченко С. В., Павлов П. А., Семчукова М.И.

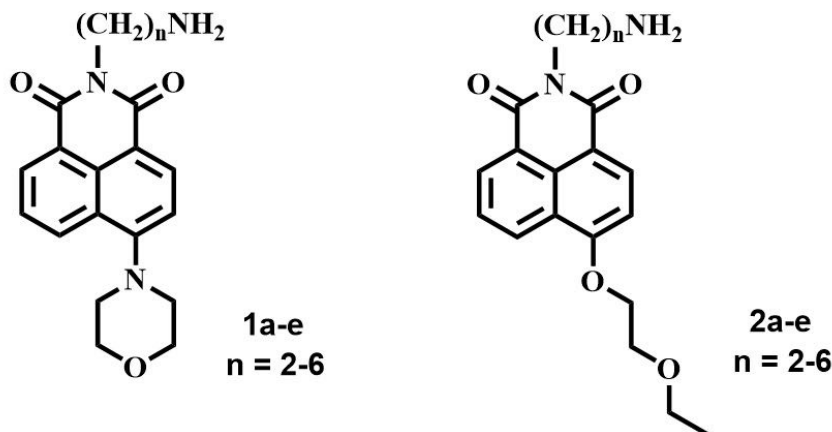
Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: DanilYuriev35@yandex.ru

Разработка и получение новых флуоресцентных маркеров представляют актуальную задачу современной органической химии. Метод введения флуоресцентных меток с каждым годом всё активнее применяется в медицине, фармакологии и биологии, так как позволяет получать информацию об исследуемом материале за минимальные сроки без инвазивного воздействия. Наиболее перспективным направлением реализации этого подхода является ковалентное введение флуоресцентного маркера непосредственно в структуру полимерных наночастиц, которые могут быть использованы для доставки действующих веществ в органы-мишени, что позволяет изучать распределение наночастиц в тканях в режиме реального времени.

В рамках представленной работы с применением микрофлюидной технологии получен ряд новых флуоресцентных производных 1,8-нафталимида с различной длиной спейсера между нафталиimidным ядром и терминальной аминогруппой **1a-e** и **2a-e**.



В отличие от классических методов синтеза органических соединений, применение микрофлюидной технологии имеет ряд существенных преимуществ, таких как использование малых объёмов реагентов и значительное снижение их затрат, обеспечение хорошего тепло- и массообмена, эффективный контроль за скоростями реакций и условиями их протекания. Микрофлюидные технологии позволяют уменьшить количество отходов, а повышение селективности микрожидкостных реакций не только исключает нежелательные продукты превращений, но и приводит к минимальному потреблению реагентов.

В работе получены новые маркеры на оптической платформе 1,8-нафталимида со свободной концевой аминогруппой, флуоресцирующие в синей и зелёной областях спектра и имеющие различную длину спейсера между терминальной аминогруппой и нафталиimidным ядром. Показано, что синтезированные производные являются перспективными для получения флуоресцентно меченных наночастиц на основе полилактида и других полимеров.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект FSSM-2020-0004).

**Амидирование производных янтарной кислоты****Юсупов А.Б.**

Ассистент СамГУ

Самаркандский государственный университет, химический факультет,

Самарканд, Узбекистан

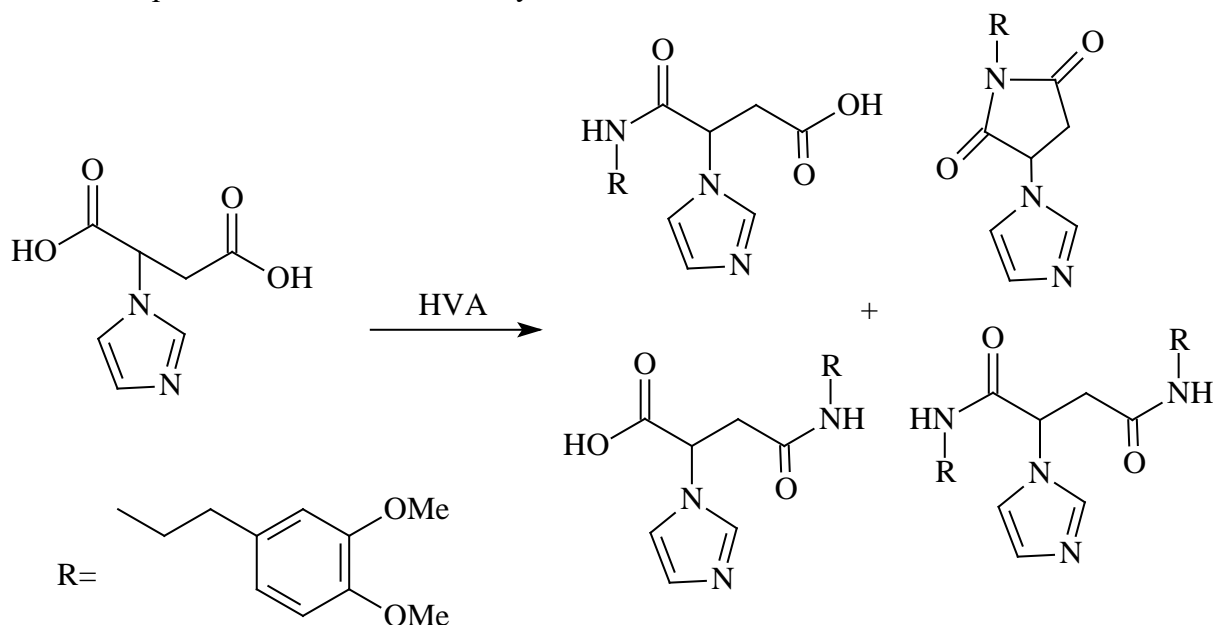
E-mail: ayusupov.chem@gmail.com

Амидные связи, являющиеся основой белков, не только играют решающую роль в жизни, но также присутствуют в большом количестве биологических активных соединений и материалов. Многие из них проявляют широкий спектр фармакологической активности, в том числе их используют в качестве различных фармакологических препаратов. При синтезе фармацевтических препаратов в реакции «ацилирование амина» была подсчитано, что 16% представляют собой наиболее часто используемые реакции ацилирования [1].

С целью получения подобных биологических активных веществ был проведен синтез производных гетероциклических амидов, содержащих такие фармакофорные группы, как: алкил- и арил-замещенные аминокислоты, нуклеиновые основания и различные гетероциклы.

Известно, что в реакциях конденсации кислот используют в качестве конденсирующий агентов разные катализаторов. При этом происходит реакция нуклеофильного замещения. Реакция дегидратации наиболее эффективно протекает в присутствии активированной карбоксильной группы.

В данной работе мы проводили конденсацию асимметричной янтарной кислоты [(2-(1Н-имидазол-1-ил) янтарная кислота)] с гомовератриламином при нагревание реакционной смеси. При этом были получены моно- и диамид, а также имид янтарной кислоты, представленной в нижеследующей схеме:



При амидировании асимметричных дикарбоновых кислот образуются разные моноамиды, диамиды и имиды кислот. Полученные соединения могут быть эффективно применены для получения новых биологически активных веществ.

Литература

1. Figueiredo R. M., Suppo J. S., Campagne J. M. Nonclassical routes for amide bond formation //Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 19. – С. 12029-12122.

Научный руководитель: кандидат химических наук, с.н.с В.И.Виноградова.



Синтез бензо- и карбоциклоаннелированных тиеноизоиндолов реакцией IMDAV**Яковлева Е.Д., Симакова Д.Н., Показеев К.М., Надирова М.А., Зайцев В.П.**

Студент, 4 курс бакалавриата

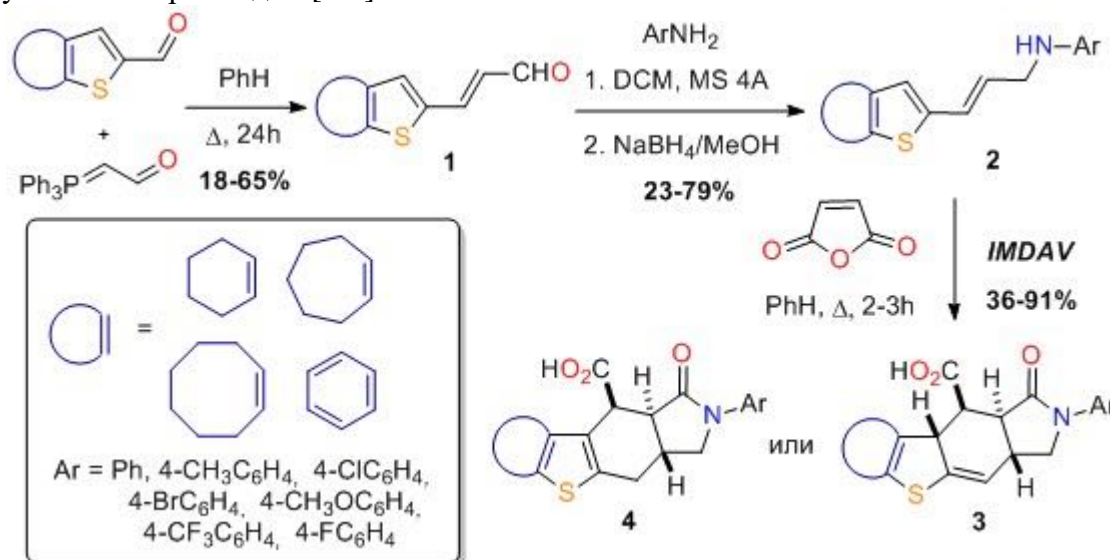
Российский университет дружбы народов,

факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия

E-mail: lizaiakovleva@hotmail.com

Гетероциклические системы, имеющие в своей основе тиеноизоиндольный каркас, являются малоизученным и перспективным классом органических соединений. Многие из этих соединений обладают значительной и весьма разнообразной биологической активностью. Например, 6-[1-адамантил]-4,4а,6,7,7а,8-гексагидро-5H-тиено[2,3-f]изоиндол-5-он [1] проявляет свойства селективного ингибитора 11 β -гидроксистероид дегидрогеназы (HSD11B1).

Ранее, нашей группой был получен большой набор подобных структур, имеющих различные заместители в тиофеновом каркасе и при атоме азота [2-3]. В настоящей работе для синтеза целевых тиеноизоиндолов **3,4**, конденсированных с бензо- и карбоциклоамами был также использован *IMDAV* подход (от англ. *Intra Molecular Diels-Alder reaction of Vinylaren*), основанный на тандемной реакции ацилирования/[4+2]-циклоприсоединения малеинового ангидрида к аннелированным тиенилаллиламинам **2**, полученным в три стадии [2-3].



Реакция протекает как экзо-присоединение с образованием единственного диастереомера **3**. В некоторых случаях наблюдается 1,3-гидридный сдвиг, восстанавливающий ароматичность тиофенового цикла (соединения **4**, в случае карбоциклоаннелированных продуктов).

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

Литература

1. Janssen pharmaceutica N. V. // Patent, 2006, WO2006/24628.
2. Horak, Y.I.; Lytvyn, R.Z.; Laba, Y.-O.V.; Homza, Y.V.; Zaytsev, V.P.; Nadirova, M.A.; Nikanorova, T.V.; Zubkov, F.I.; Varlamov, A.V.; Obushak, M.D. // Tetrahedron Letters. 2017, №58. p. 4103-4106.
3. Nadirova, M.A.; Laba, Y.-O.V.; Zaytsev, V.P.; Sokolova, J.S.; Pokazeev, K.M.; Anokhina, V.A.; Khrustalev, V.N.; Horak, Y.I.; Lytvyn, R.Z.; Siczek, M.; Kinzhybalo, V.; Zubavichus, Y.V.; Kuznetsov, M.L.; Obushak, M.D.; Zubkov F.I. // Synthesis. 2020, №52. p. 2196–2223.

Использование 3-гидроксипроп-1-ин-1-илфосфонатов в синтезе новых фосфорилзамещенных производных 1,3-диоксолана и оксазолидина

Ястребова Е.О., Митрофанов А.Ю.

Студент, 1 курс специалитета

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

E-mail: eugeniastr@mail.ru

В современном мире фосфоновые кислоты и их производные находят широкое применение в химии материалов, биохимии, агрохимии и биомедицине [1,2]. В связи с этим возрастает интерес к разработке новых методов синтеза производных фосфоновых кислот. Среди исходных соединений для их синтеза перспективно использование 3-гидроксипроп-1-ин-1-илфосфонатов как аналогов производных 3-гидроксипропиоловых кислот, которые находят широкое применение в синтезе [3,4,5].

В данном исследовании представлены разработанные нами методы синтеза фосфорилзамещенных 1,3-диоксоланов и оксазолидинов по реакциям, катализируемым основаниями. В ходе работы определены оптимальные условия синтеза, позволяющие получить различные замещенные 1,3-диоксоланы и оксазолидины с хорошими выходами (Рисунок 1). При использовании карбоната цезия в качестве катализатора получена серия фосфорилзамещенных оксазолидинов. Также нами разработан метод получения CF_3 -замещенных (1,3-диоксолан-4-илиден)метилфосфонатов по реакции диэтил этинилфосфоната или 3-гидроксипроп-1-ин-1-илфосфонатов с различными 2,2,2-трифторацетофенонами в присутствии основания (*t*-BuOK).

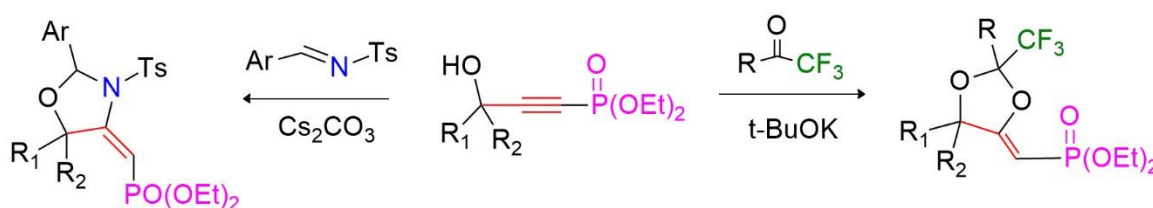


Рисунок 1

Литература

1. Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters // Chem. Rev. 2012, 112. p. 3777–3807.
2. Iaroshenko, V. Organophosphorus Chemistry: From Molecules to Applications; Wiley, 2019.
3. Fleury-Brégeot, N., Voituriez, A., Retailleau, P., & Marinetti, A. A facile synthesis of 4-methylene-1,3-oxazolidinones from γ -hydroxybutynoate and N-tosylimines // Tetrahedron Letters. 2009, 50(33). p. 4700–4702.
4. Liu, R.-S., More, S., Chen, M.-J., & Chao, T.-H. Gold-catalyzed Bicyclic and [3+2]-Annulations of Internal Propargyl Alcohols with Nitrones and Imines to Yield to Two Distinct Heterocycles // Advanced Synthesis & Catalysis. 2020.
5. Wu, X., Li, P., Lu, Y., Qiao, J., Zhao, J., Jia, X., ... Zhao, F. Rhodium-Catalyzed Cascade Reactions of Indoles with 4-Hydroxy-2-Alkynoates for the Synthesis of Indole-Fused Polyheterocycles // Advanced Synthesis & Catalysis. 2020.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ, проект № 19-73-00168).



Unusual synthesis of indenones through cyclization of phenylcarbonyl allene under superacidic conditions

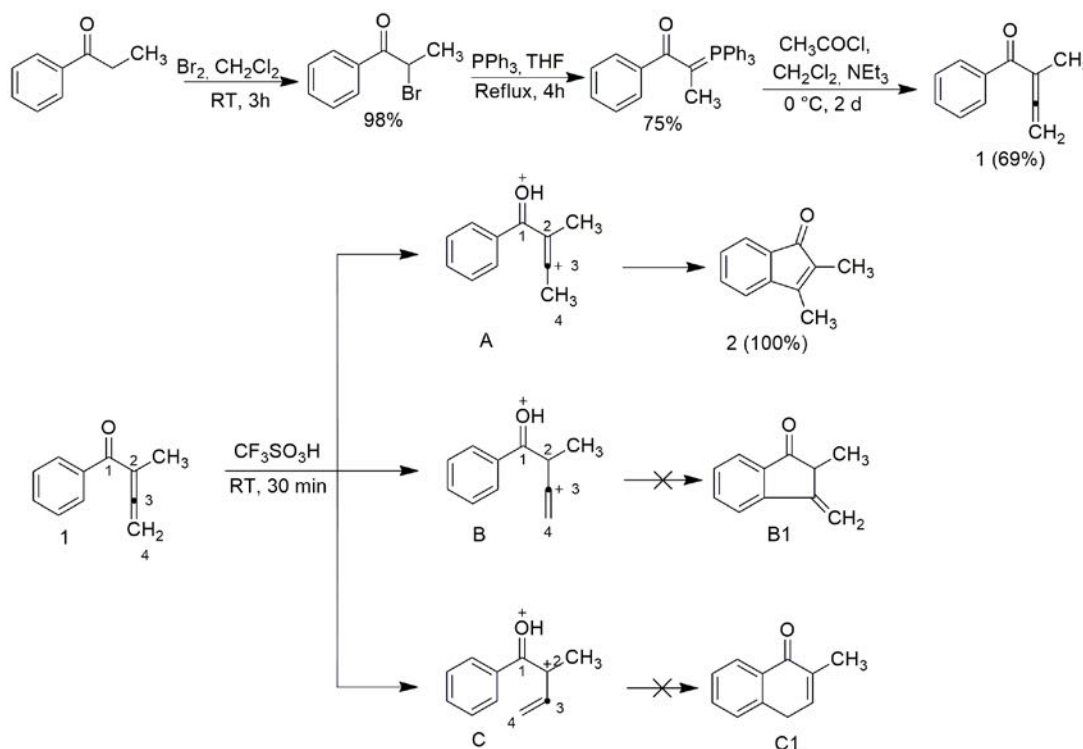
Mammeri Oussama Abdelhamid

PhD student, 1st year

Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia

E-mail: oussamacosa@gmail.com

Allenes have attracted much attention since they are useful and unique precursors in organic chemistry [1]. However, transformations of allenes under superelectrophilic activation by Bronsted and Lewis (super)acids have not been developed very much up to the moment. Phenylcarbonyl substituted allene **1** was synthesized from propiophenone (see Scheme). Three reaction pathways may be proposed for cyclization of **1** in the superacid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (triflic acid, TfOH). Apart from protonation of carbonyl oxygen of **1** in TfOH, protonation of the allene triad may proceed on three carbons C4, C2 or C3, leading to dicationic intermediates **A**, **B**, **C**, correspondingly. These three ways may lead to different cyclization product **2**, **B1** or **C1**. However, only indanone **2** was quantitatively formed from **1** in TfOH at room temperature for 30 min. This way of protonation of allene **1** on terminal carbon C4 with formation of vinyl dication **A** is quite unusual, since usually electrophiles are added to central carbon atom of allene system with formation of allyl cations.



References:

1. Hopf, H.. Allenic Hydrocarbons – Preparation and Use in Organic Synthesis. Modern Allene Chemistry:2004, 185-241.





ПОДСЕКЦИЯ

РАДИОХИМИЯ И РАДИОЭКОЛОГИЯ

Жюри:

Бадун Геннадий Александрович, *к.х.н., доц. (председатель)*

Шнитко Алексей Валерьевич, *к.х.н. (секретарь)*

Власова Ирина Энгельсовна, *к.х.н., с.н.с.*

Гопин Александр Викторович, *к.х.н., с.н.с.*

Егорова Байирта Владимировна, *к.х.н., с.н.с.*

Кузьменкова Наталья Викторовна, *к.г.н., в.н.с.*

Матвеев Пётр Игоревич, *к.х.н., доц.*

Панкратов Денис Александрович, *к.х.н., в.н.с.*

Петров Владимир Геннадьевич, *к.х.н., доц.*

Северин Александр Валерьевич, *к.х.н., доц.*

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





Продукты осаждения U(VI) гидразингидратом и восстановление урана при их термоллизе

Андреади К.Г., Гербер Е.А., Неволин Ю.М.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

Москва, Россия

E-mail: krnkrsnv@gmail.com

Диоксид урана – одно из важнейших соединений урана, играющее ключевую роль в ядерном топливном цикле. Как топливный материал он используется в чистом виде, либо применяется для получения смешанного диоксида урана и плутония (МОХ-топливо). В настоящее время диоксид урана получают восстановлением соединений урана (VI), таких как диуранат аммония, уранилтрикарбонат аммония, уранилнитрат, пероксида урана и др., при температуре 700-1000 °С [1]. Однако современные методы денитрации (конверсии раствора уранилнитрата в оксид урана одновременно с разрушением и удалением нитрат-ионов) позволяют снизить температуру вышеописанной реакции и получить готовый к спеканию UO_2 непосредственно из уранилнитрата. Эти низкотемпературные методы активно развиваются в настоящее время, их суть заключается в термообработке смеси уранилнитрата и различных восстановителей как традиционными источниками тепловой энергии, так и микроволновым излучением [2,3]. Одна из возможных реализаций данной методики – взаимодействие уранилнитрата с гидразингидратом в водном растворе с последующей термической денитрацией. Во время этих реакций возможно удалить как образующийся нитрат аммония, так и избыток гидразина [4]. Значительное преимущество использования гидразина состоит в том, что продукты его разложения, азот и водород – экологически чистые вещества.

Для применения вышеописанной методики в технологических условиях необходимо иметь не только о структуре осаждаемой фазы (продукта реакции уранилнитрата и гидразингидрата), но и обо всех промежуточных и конечных продуктах, образующихся при нагревании системы. Подробного исследования этих веществ до сих пор нет в литературе. Кроме того, не исследованным остается и поведение гидразингидрата в составе осадка при внутримолекулярном окислительно-восстановительном процессе. Таким образом, целью работы являлась характеристика продуктов осаждения шестивалентного урана гидразингидратом, а также исследование процессов восстановления, протекающих при нагреве получаемых осадков.

В ходе работы было установлено, что структура продуктов осаждения урана (VI) гидразингидратом аналогична продуктам осаждения урана (VI) аммиаком, представляющим собой фазы слоистой структуры с общей формулой $xUO_3 \cdot yNH_3 \cdot zH_2O$. При этом U(VI) входит в структуру образующихся соединений в виде линейного фрагмента UO_2 . Установлено, что процесс внутримолекулярного восстановления при нагревании продуктов осаждения наблюдается лишь для осадков, полученных добавлением 3M раствора N_2H_4 к исходному нитрату уранила. Для продуктов осаждения U(VI) и 0.1 M раствора N_2H_4 конечным продуктом нагрева является U_3O_8 .

Литература

1. Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. Dordrecht: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Springer Netherlands. 2006.
2. Experiences and trends of manufacturing technology of advanced nuclear fuels. International Atomic Energy Agency. 2012.
3. Vandegrift G.F. Transformation of UREX effluents to solid oxides by concentration, denitration, and calcination. Argonne, IL (United States), 2000.
4. Kulyako Y.M. et al. Preparation of uranium oxides in nitric acid solutions by the reaction of uranyl nitrate with hydrazine hydrate // Radiochemistry. 2013. Vol. 55, № 6. P. 567–573.



**Поведение изотопных меток для ядерного топлива при облучении в реакторе****Андреева А.А.,^{1,2} Прокошин А.М.²***Аспирант, II год обучения*¹*Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*²*АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
Санкт-Петербург, Россия**E-mail: aliceand@khlopin.ru*

Криминалистический анализ ядерного материала (ЯМ) направлен на установление времени, места и технологии его изготовления, а также предполагаемого использования. Повышение точности идентификации ЯМ может быть достигнуто путем преднамеренного введения специальных примесей-меток на стадии производства ЯМ. Впервые использовать стабильные изотопы в качестве меток для ядерного топлива предложил М. Кристо. Нами были рассмотрены все доступные стабильные изотопы и показано, что наиболее перспективными являются изотопы Pt, W, Os, Yb, Ga, Re. Для них оценивались ядерно-физические свойства и поведение в реакторе.

В результате расчётов в программной среде SCALE/Origin с использованием смоделированного потока нейтронов для реакторов типа ВВЭР-1000 для каждого из выбранных изотопов была определена степень выгорания на конец облучения (время извлечения из реактора), а также рассчитано количество дочерних нуклидов. Выгорание рассчитывалось как $(1 - M/M_0) \cdot 100\%$, где M – масса введенного изотопа после облучения, а M_0 – масса, которую вводили изначально, образование – $(M_1/M_0) \cdot 100\%$, где M_1 – масса дочернего изотопа в конце облучения, а M_0 – масса введенного изотопа-метки.

Поскольку для идентификации ЯМ по изотопной метке важно отношение содержания изотопов, а не их абсолютные значения, лучше всего использовать изотопы, которые выгорают одинаково. Независимо от времени облучения их отношение будет постоянным. Например, идеально подойдут изотопы вольфрам-182 и 186, выгорание которых за время облучения полтора года составит 26,2% и 26,8% соответственно. Для осмия незначительно изменится соотношение изотопов с массами 188, 190 и 192, для платины – 194, 196, 198.

Выгорание иттербия-173 за полтора года облучения в реакторе составляет 19,97%, Yb-174 по реакции (n ; γ) образуется из 19,29%. Если в процессе идентификации на масс-спектрометре определять и Yb-174, полученных данных будет достаточно для получения первоначального отношения Yb-172 к Yb-173, так как Yb-172 выгорает менее, чем на 2%. Совершенно иначе выгорает Re-185, его остается лишь 38 % от первоначального, образуется значимое количество дочерних изотопов, причем осмия-186 за полтора года облучения накапливается больше, чем остается рения-185. Чтобы получить достаточно близкое к введенному отношение между этими стабильными изотопами, необходимо учитывать количество образовавшихся Os-186, Os-187, W-186, Os-188 для Re-185 и Os-188 для Re-187.

Изотопы галлия имеют низкие сечения захвата нейтронов и практически не выгорают. Изотопы, выгорание которых меньше 30%, также можно использовать в качестве меток, но необходимо вводить в ЯМ больше того изотопа, который выгорает меньше, то есть увеличивать отношение между изотопами в метке.

Выбранные стабильные изотопы являются наиболее перспективными метками для ЯМ, их можно ранжировать по удобству введения и последующей идентификации, числу доступных изотопов для шифрования необходимой информации о ЯМ.

Литература

1. Kristo M. J., Robel M., Hutcheon I.D. Nuclear forensics and attribution for improved energy security: the use of taggants in nuclear fuel. UCRL-TR-229878, Lawrence Livermore National Laboratory, 2007. (URL: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc880377/m1/1/>)



**Радиационная обстановка в районах побережья Российского Дальнего Востока****Баланцев И.В.***Студент, 1 курс магистратуры**Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: balancev@khlopin.ru*

11 марта 2011 года на атомной электростанции «Фукусима-1» в Японии произошла серьезная радиационная авария, которая была отнесена к высшему 7 уровню по Международной шкале ядерных событий (INES), наряду с аварией 1986 года на ЧАЭС [1,5]. Радиоактивное загрязнение имеет свойство распространяться на значительные территории путем переноса воздушными и водными массами, повышая содержание техногенных радионуклидов как в воде, так и на суше [4]. Российский Дальний Восток имеет протяженную береговую линию и обширные морские акватории вблизи района распространения радиоактивного загрязнения в следствие данной аварии. Это обстоятельство требует проведения радиационно-экологических исследований на специализированных научно-исследовательских судах, для уточнения зон и параметров возможного радиоактивного загрязнения акватории Тихого океана вблизи территории Российской Федерации [2,3].

Актуальность радиационных исследований в районах побережья Дальнего Востока связана с отклонением от многолетних фоновых значений содержания техногенных радионуклидов в морской воде и атмосферном воздухе к востоку от Японии, которые могут свидетельствовать либо о вторичном переносе относительно долгоживущих радионуклидов АЭС «Фукусима-1», либо о продолжающихся сбросах в океан [2, 5].

Работа основывается на данных экспедиционных исследований радиационно-экологической обстановки в районах побережья российского Дальнего Востока, которые проводились в 2011, 2012, 2014 и 2019 годах при непосредственном участии АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина» [2].

В работе изложены основные принципы и методы радиоэкологического мониторинга; рассмотрены основные характеристики дозообразующих радионуклидов, их пути поступления (с питьевой водой и пищевыми продуктами, атмосферным воздухом или через кожные покровы) в организм человека, радиационное воздействие и процессы выведения, закономерности их распределения и накопления в компонентах окружающей среды.

В заключение проведенной исследовательской работы на основании полученных результатов, использованных источников и научной литературы по оценке содержания дозообразующих техногенных радионуклидов в конкретных объектах исследования компонентов окружающей среды в Японском море и Курило-Камчатском районе Тихого океана следует сделать вывод о том, что район побережья российского Дальнего Востока характеризуется на данный момент как стабильный и не представляющий угрозы для жизни и здоровья населения с точки зрения радиационной безопасности.

Литература

1. Арутюнян Р.В. Системный анализ причин и последствий аварии на АЭС «Фукусима-1». М., 2018.
2. Мониторинг радиационного состояния Российского побережья Дальнего Востока, 2019 г. Часть 1. Морские работы и радиоактивность воды и приземного слоя атмосферы. СПб.: АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». 2020.
3. Онищенко Г.Г. О четвертой комплексной научной экспедиции по мониторингу радиационной обстановки в Курило-Камчатском регионе Тихого океана // Радиационная гигиена. 2020, № 1.
4. IAEA Follow-up Review of Progress Made on Management of ALPS Treated Water and the Report of the Subcommittee on Handling of ALPS treated water at TEPCO's Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. Austria, Vienna: IAEA. 2020.
5. The Fukushima Daiichi Accident. // International Atomic Energy Agency. 2015.





**Показатели качества магний-калий-фосфатного компаунда, содержащего
отработавший электролит
Белова К.Ю., Куликова С.А.**

Младший научный сотрудник

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
e-mail:ksysha_3350@mail.ru*

В настоящее время атомная отрасль России ориентирована на замыкание ядерного топливного цикла. В рамках проектного направления «Прорыв» предложена комбинированная пирохимическая и гидрометаллургическая технология («РН-процесс») переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 со свинцовым теплоносителем [1]. При пирохимической переработке СНУП ОЯТ проводят его анодное растворение в расплаве хлоридов щелочных металлов и катодное осаждение делящихся материалов с использованием жидкого кадмиевого катода. При этом образуются новые типы РАО, прежде всего отработавший электролит, поэтому требуются их перевод в устойчивые формы. Ранее в ГЕОХИ РАН была показана перспективность магний-калий-фосфатного (МКФ) компаунда для решения задач по обращению с проблемными РАО. Поэтому целью наших исследований являлась апробация МКФ компаунда для отверждения имитатора отработавшего электролита, в том числе определение показателей качества полученных образцов.

Синтезированы образцы МКФ компаунда путём отверждения имитатора РАО - отработавшего электролита, образующегося в результате пирохимической переработки СНУП ОЯТ, содержащие до 15 масс.% $\text{Li}_{0.57}\text{K}_{0.41}\text{Cs}_{0.02}\text{Cl}$ [2] и до 12 масс.% $\text{Li}_{0.40}\text{K}_{0.28}\text{La}_{0.08}\text{Cs}_{0.016}\text{Sr}_{0.016}\text{Ba}_{0.016}\text{Cl}$ [3], в том числе содержащие до 23 масс.% цеолита (Сокирницкое месторождение, Закарпатская область) с целью предварительного связывания цезия. Изучен фазовый состав, прочность на сжатие, термическая устойчивость (при 180 и 450 °С) и гидролитическая устойчивость (в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003) образцов МКФ компаунда. Установлено, что МКФ матрица целевого состава $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является основной кристаллической фазой всех синтезированных образцов, а также в компаунде присутствуют фазы оксида магния и хлоридов. Показано, что увеличение содержания солей в компаунде приводит к повышению его прочности на сжатие и достигает 30-47 МПа. Показано, что термообработка образцов МКФ компаунда до 450 °С приводит к снижению его прочности на сжатие и составляет около 10-20 МПа, что удовлетворяет нормативным требованиям к отвержденным РАО. При этом термообработка МКФ компаунда не приводит к снижению его гидролитической устойчивости. Так, скорость выщелачивания Cs из термообработанных образцов на 21 сутки контакта образцов с водой составляет $(3-7) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут), что удовлетворяет нормативным требованиям к отвержденным РАО. Показано, что показатели качества МКФ компаунда соответствуют действующим требованиям к отвержденным РАО в России.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).

Литература

1. Шадрин А.Ю., Двоглазов К.Н., Масленников А.Г. и др. РН-процесс – технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 // Радиохимия. – 2016. – Т. 58, №3. – С. 234-241.
2. Lepry W.C., Riley B.J., Crum J. V., Rodriguez C.P., Pierce D.A. Solution-based approaches for making high-density sodalite waste forms to immobilize spent electrochemical salts // J. Nucl. Mater. – 2013. – Vol. 442. – № 1-3. – P. 350-359.
3. Vance E.R., Davis J., Olufson K., Chironi I., Karatchevtseva I., Farnan I. Candidate waste forms for immobilisation of waste chloride salt from pyroprocessing of spent nuclear fuel // J. Nucl. Mater. – 2012. – Vol. 420. – № 1-3. – P. 396-404.



**Разработка метода определения ^{90}Sr в природных водах****Белоконова Н.В.**

Студент, 1 курс магистратуры

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
физико-технологический институт, Екатеринбург, РоссияE-mail: nadyusha.ru2@gmail.com

Водная миграция радионуклидов играет существенную роль в задачах охраны здоровья человека и окружающей среды. Реки переносят радиоактивные вещества на большие расстояния от источника. Мигрируют радионуклиды и с подземными водами. Загрязнение радионуклидами рек и водоемов, а также их пойм приводит к повышенному облучению населения. Разработка методов определения радионуклидов с низким пределом обнаружения является важной и актуальной задачей. Минимально определяемую активность радионуклида в водных пробах можно уменьшить путём его селективного сорбционного концентрирования.

В работе исследовано концентрирование ^{90}Sr из слабоминерализованной воды карбонатсодержащим гидроксидом циркония марки Т-3К. Исследованы состав, структура, пористость и сорбционные свойства сорбентов Т-3 (основа для получения сорбента Т-3К) и Т-3К, производства ПНФ «Термоксид», г. Заречный. Проведено сравнение физико-химических свойств сорбентов, сорбции ^{90}Sr в статике и динамике, а также ^{137}Cs , оказывающего мешающее влияние при определении ^{90}Sr в природных водах. В случае сорбции ^{137}Cs он будет попадать в образец для измерений и вносить погрешность в определение стронция-90 при бета-радиометрии проб.

Было показано, что сорбент Т-3 не поглощает ^{90}Sr , а селективность к стронцию прививается за счёт модифицирования гидроксида циркония гидрокарбонатом натрия с получением сорбента Т-3К. Сорбция стронция Т-3К происходит за счёт образования труднорастворимого карбоната стронция ($\text{IP SrCO}_3 = 5,3 \cdot 10^{-10}$). Сорбция ^{137}Cs сорбентом Т-3К не протекает: степень извлечения ^{137}Cs сопоставима с погрешностью определения $S = 13 \pm 10\%$. Отсутствие сорбции цезия объясняется хорошей растворимостью карбоната цезия.

Для разработки метода определения ^{90}Sr концентрировали с использованием сорбента Т-3К при однократном и двукратном пропускании через хроматографическую колонку, используя разные массы сорбента, объём и скорость пропускания раствора. Результаты концентрирования представлены в табл. 1. При выборе оптимального соотношения массы сорбента и объёма раствора степень сорбции при однократном концентрировании составила 0,92. Степень десорбции ^{90}Sr в статике - 100%.

Таблица 1. Сорбционное концентрирование стронция в динамических условиях.

Проба	Одинарное концентрирование		Двойное концентрирование	
	S, %	K_d^* , мл/г	S, %	K_d^* , мл/г
Водопроводная вода (pH=8,25)	86,5	$3,9 \cdot 10^3$	96,0	$1,2 \cdot 10^4$
Водопроводная вода (pH=8,25)	90,0	$4,7 \cdot 10^3$		

* K_d - кажущийся коэффициент распределения, неравновесный, определён в условиях концентрирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках проекта № 20-43-660055. Выражаю благодарность научному руководителю Ворониной Анне Владимировне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.





Жидкостная дезактивация фрагментов радиохимического оборудования с электрохимической интенсификацией

**Будин О.Н., Кузнецов И.В., Сапрыкин Р.В.,
Каленова М.Ю., Мельникова И.М., Щепин А.С.**
научный сотрудник

Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия
E-mail: o.n.budin@gmail.com

Проведены эксперименты по жидкостной дезактивации имитаторов радиационно-загрязненного металлического оборудования с ультразвуковой и электрохимической интенсификацией процесса. Испытания выполнялись на полномасштабном макете опытно-промышленной установки, предполагающейся к использованию в составе опытно-демонстрационного энергокомплекса, создающегося на площадке АО «СХК» (г. Северск).

Для изучения процесса дезактивации загрязнений различного происхождения изготавливались имитаторы трех типов. Образцами первого типа имитировалось оборудование с операций растворения, загрязненное азотнокислым раствором уранилнитрата. Во втором случае моделировались выведенные из эксплуатации аппараты экстракционно-кристаллизационного аффинажа, контактировавшие с органической фазой (ТБФ×UO₂(NO₃)₂). В качестве третьего типа загрязнения рассмотрена коррозия металла в азотнокислой среде при повышенной температуре, свойственная оборудованию операции денитрации растворов.

Исследовано влияние времени обработки на эффективность электрохимической дезактивации металлических фрагментов в двух растворах 15% HNO₃ и 15% HNO₃ + 0,5% трилон Б. Температура рабочей среды составляла 65 °С, а время дезактивации достигало 35 минут. Через равные интервалы (5 минут) обработки имитаторы извлекались, промывались дистиллированной водой, затем сушились и передавались на радиометрический анализ для определения суммарной активности и расчёта остаточного содержания урана.

По результатам экспериментов по дезактивации в каждом из растворов наблюдалось снижение активности металлических образцов в первые 20 минут электрохимического воздействия, при этом тенденция не зависела от характера исходного загрязнения. При более продолжительной обработке повышение эффективности дезактивации не обеспечивалось, даже наоборот, что связано с явлением обратной сорбции уранатных гидроксокомплексов, описанным в статье [1]. Остаточные содержания урана после 20 минут обработки в растворе 15% HNO₃ составляли 44, 62, 78 мг/м² для образцов типа №№ 1, 2 и 3 соответственно, а во втором – 170, 168 и 181 мг/м².

Сравнительный анализ результатов экспериментов показал, что дезактивация металлических фрагментов при электрохимическом воздействии в растворе 15% HNO₃ является более эффективной, чем при добавлении комплексообразователя, для каждого типа загрязнений вне зависимости от продолжительности обработки.

Литература

1. Широков С. С., Кузнецов А. Ю., Холопова О. В., Широкова Е. В. // Радиохимия. 2015. Т. 57. №2. С.154.



**Меченный тритием оксид графена как компонент атомной батареи****Буняев В.А.***Аспирант, IV год обучения**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: vitalii1992@mail.ru*

Бета-вольтаические полупроводниковые батареи рассматриваются как источники питания для устройств микроваттного уровня потребления длительного срока службы [1]. ^{63}Ni и тритий являются перспективными радионуклидами для этих целей, так как энергия их бета-излучения ниже порога радиационного повреждения полупроводниковых преобразователей и не создает проблем радиационной безопасности при эксплуатации. Свойства ^{63}Ni позволяют рассматривать его как почти идеальный радионуклид для бета-вольтаических источников тока, однако высокая стоимость производства заставляет искать другие варианты. Использование более дешевого трития в таких устройствах требует создания твердых материалов с высоким содержанием радионуклида, которые способны длительное время удерживать его в своем составе (не подвергаться радиолизу). В данной работе предлагается использовать оксид графена (ОГ) как материал, который удовлетворяет этим требованиям. Эффективным способом введения трития в ОГ является метод термической активации [2].

Оксид графена (Chear Tubes) обрабатывали атомарным водородом с добавкой индикаторного количества трития. Содержание трития в газе составляло 40% и поддерживалось периодическим обновлением состава газовой фазы. Атомизацию водорода проводили на вольфрамовой проволоке при 2000 К. ОГ наносили непосредственно на кремниевые пластики, покрытые титаном. Для определения максимального количества трития, которое способен связать ОГ, его наносили непосредственно на стенки реакционного сосуда лиофилизацией водной суспензии. После обработки атомами трития ОГ смывали смесью воды и этанола (1:1) и диспергировали с помощью ультразвука. Для определения прочно связанного (нелабильного) трития в составе ОГ удаляли растворитель с помощью ротационного испарителя и снова диспергировали ОГ в смеси этанола с водой. Для подтверждения правильности определения содержания трития в составе ОГ добавляли к нему 70%-ную азотную кислоту и нагревали до температуры кипения (122°C) в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч. Радиоактивность растворов определяли на жидкостном сцинтилляционном спектрометре RackBeta 1215.

Было показано, что в использованных условиях активации реакции максимальная скорость связывания трития $10 \text{ мкКи}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ была получена за первые 20 с, и не зависела от того, на какую подложку наносили ОГ. Увеличение продолжительности обработки приводило к снижению скорости связывания трития до $2,4 \text{ мкКи}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$. При обработке в течение 20 мин была получена удельная радиоактивность оксида графена $1,2 \text{ Ки}/\text{мг}$ ($3,0 \text{ Ки}/\text{мг}$ в пересчете на 100% трития в реакционном газе), что превышает удельное содержание трития в форме гидрида титана. После удаления трития из лабильных положений ОГ удельная радиоактивность снизилась до $0,2 \text{ Ки}/\text{мг}$ ($0,5 \text{ Ки}/\text{мг}$ в пересчете на 100% трития), однако является достаточной для создания бета-вольтаической полупроводниковой батареи. Обсуждается создание композитного покрытия кремниевого полупроводника титаном с защитным слоем никеля и верхним слоем ОГ, которые можно насытить тритием, используя метод термической активации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 19-08-00452).

Литература

1. Пустовалов А.А., Цветков Л.А. Нано- и микросистемная техника. 2020. Т. 22. С. 34-38.
2. Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigorieva A.V., Eremina E.A., Egorov A.V. Radiochim. Acta. 2016. V. 104. P. 593–599.





Сорбция радионуклидов ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{60}Co из растворов, моделирующих жидкие радиоактивные отходы, модифицированными горючими сланцами

Венглинская Е.Э.

Аспирант 2-го года обучения

Государственное научное учреждение "Объединенный институт энергетических и ядерных исследований - Сосны" Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

E-mail: venglinskaya.e@gmail.com

Опасность многих типов жидких радиоактивных отходов (ЖРО) обусловлена присутствием радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co из-за высокой мобильности указанных радионуклидов в окружающей среде и длительных периодов полураспада. Для очистки ЖРО широко используются сорбционные технологии [1]. Перспективными по многим параметрам для применения в этой области являются горючие сланцы [2]. Цель работы состояла в изучении возможности применения модифицированных горючих сланцев в качестве сорбентов для комплексной очистки ЖРО.

Образцы горючих сланцев с размером частиц от 1 до 3 мм обрабатывали гексаном в аппарате Сокслета в течение 3 ч для удаления органической составляющей. Состав обработанных сланцев изучали методом рентгенофазового анализа, в результате чего установили наличие следующих фаз (в масс. %): кварц (42), ортоклаз (26), каолинит (11), мусковит (10), сепиолит (10), гипс (2). Этот состав близок к составу глинистых материалов и позволяет ожидать от исследуемых сланцев хороших сорбционных свойств.

Было проведено исследование сорбции радионуклидов ^{137}Cs , ^{85}Sr и ^{60}Co с одинаковыми значениями удельной радиоактивности 10^5 - 10^6 Бк/л из трех моделирующих ЖРО водных растворов модифицированными горючими сланцами. Составы растворов были следующие: дистиллированная вода (рН 6,5), 0,1 М NaCl (рН 7,1), 0,05 М CaCl₂ (рН 6,5). Отношение объема раствора к массе сорбента было постоянным и составляло 1000 мл/г. Эффективность сорбента оценивали по величине коэффициента распределения (K_d) каждого радионуклида.

При сорбции ^{137}Cs , ^{85}Sr и ^{60}Co из дистиллированной воды на горючих сланцах значения K_d составляют $(8,2 \pm 0,7) \cdot 10^3$, $(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$, $(5,8 \pm 0,6) \cdot 10^3$ мл/г соответственно. Присутствие ионов Na^+ и Ca^{2+} уменьшает эффективность сорбции всех радионуклидов в сравнении с сорбцией из дистиллированной воды. Наибольший эффект показан для ^{85}Sr (K_d уменьшается более чем в 30 раз) и ^{60}Co (более чем в 30 раз в растворе NaCl и почти в 100 раз в растворе CaCl₂), а эффект для ^{137}Cs был незначительным (уменьшение в 4-5 раз). Ионная сила растворов NaCl и CaCl₂ была приблизительно одинаковой (0,10 и 0,15 соответственно), а уменьшение сорбции ^{137}Cs и ^{85}Sr в NaCl и в CaCl₂ оказалось одинаковым по величине для разных растворов. Это позволяет предположить, что сорбция ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{60}Co на изучаемых сланцах зависит от наличия конкурирующих катионов. На этом основании можно предположить, что изученные сорбенты не селективны по отношению к ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{60}Co .

Литература

1. Ключников А.А. и др. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. К., 2005.
2. Грушичева Е.А. и др. Неорганические сорбенты: сорбционные свойства природных силикатов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. №. 6. С. 922-927.





Глубокое восстановление пертехнетат-ионов до $Tc^{2,5+}$ и Tc^0 : полимерные кластерные комплексы и пути их получения

Волков М.А.

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

E-mail: Mendeleev93@Yandex.ru

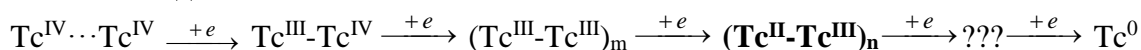
В процессе ступенчатого электровосстановления технеция в водных растворах, содержащих карбоксилат-ионы, на поверхности электрода, при катодном потенциале $E \leq 1000$ мВ, образуются интермедиаты, содержащие технеций в промежуточных степенях окисления (Tc^{4+} , Tc^{3+} ...). Исходя из литературных источников, можно утверждать, что образующиеся оксидные или комплексные осадки имеют полимерное строение, при этом атомы технеция имеют связь Tc–Tc, длина и кратность которой зависит от их степени окисления и ближайшего окружения.

Электрохимические исследования водных растворов пертехнетат-ионов, содержащих карбоксилат-ионы, показали, что в процессе электровосстановления $Tc(VII)$ образуются кластерные комплексы $Tc(IV)$, дальнейшее восстановление которых протекает стадийно с поочередным восстановлением каждого атома до $Tc(III)$. Дальнейшая поляризация приводит к формированию более восстановленных форм по схожему механизму поочередной передачи электронов, но из-за олигомеризации кластеров процесс протекает очень быстро, конечным продуктом электровосстановления является металлический технеций. Глубокое восстановление кластерных комплексов технеция протекает при сильно отрицательных потенциалах при этом параллельно выделяется водород, что не позволяет зафиксировать дополнительных стадий посредством полярографических исследований.

Получение и характеристика карбоксилатных кластерных комплексов технеция электрохимическим путем, тем более получение монокристаллов, осложнено побочными процессами окисления, гидролиза и др. Химическим путем удалось получить один из возможных промежуточных полимерных продуктов электровосстановления технеция до металлического состояния в электролитах с добавлением ацетатов или пропионатов.

В раствор, полученный по реакции ледяной уксусной кислоты с безводным TcO_2 была добавлена муравьиная кислота в качестве восстановителя. Полученную окрашенную суспензию диоксида в смеси кислот нагревали в ампуле до 240 °С, образовавшиеся красновато-фиолетовые кристаллы, по результатам РСА, обладали полимерным кластерным строением $(Tc_2(As)_4(\mu-As))_n$, технеций в этих соединениях имеет дробную степень окисления $+2,5$. Группой американских исследователей, независимо от нас, были получены эти же соединения, но другим, более сложным методом прямого восстановления пертехнетата калия в безводных органических кислотах водородом при 70-100 атм.

В процессе электровосстановления $Tc(VII)$ (при нормальном давлении) возможно образование полимерных кластерных адсорбатов на поверхности катода, обладающих строением, схожим со строением полимерных ацетатов, полученных нами химически. Судя по всему, образующиеся малорастворимые кластеры, в процессе их электровосстановления, могут последовательно принимать электроны и постепенно восстанавливаться до металлического состояния:



Изучение электрохимического поведения кластерных соединений переходных металлов ранее не описывалось в водных растворах, это открывает новые возможности как для синтеза новых соединений технеция и изучения их свойств, так и для нанесения технеция на токопроводящие поверхности.



**Изучение факторов, влияющих на перенос радона в почвах Москвы****Гаврильев С.Г.¹, Петрова Т.Б.¹, Микляев П.С.²***Аспирант 1 года обучения*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*²*Институт геоэкологии им. Е.М.Сергеева РАН, Москва, Россия
E-mail: sparklesweetieponycider@gmail.com*

В данной работе рассматривалась динамика изменения плотности потока радона (ППР) и объемной активности (ОА) радона в почвенном воздухе в течение 2018-2021 годов. В ходе работы был установлен механизм переноса радона на двух экспериментальных площадках – первая на территории кафедры радиохимии МГУ (КР), сложенная в основном из суглинистых почв, и вторая – на территории Нескучного сада (НС), сложенная в основном из супесчаных почв. Проведен корреляционный анализ полученных данных и сравнение их с метеоданными. Путем предварительных расчётов было обнаружено, что перенос радона на площадке КР хорошо описывается диффузионной моделью.

Для экспериментальной площадки на территории кафедры радиохимии среднее значение ППР составило 39 ± 25 мБк/м²с, для Нескучного сада – 96 ± 50 мБк/м²с, ОА – $13,7 \pm 1,5$ и $23,1 \pm 2,4$ кБк/м³ соответственно. Значения удельной активности ²²⁶Ra в почве на площадке КР составили 32 ± 8 Бк/кг, а на площадке НС – 15 ± 4 Бк/кг. Повышенные (относительно содержания ²²⁶Ra) значения ППР на площадке НС объясняются наличием значимой конвективной составляющей в потоке радона. Это следует из оценки теоретических ППР на обеих площадках с помощью формулы, данной в отчете НКДАР за 2000-й год [1].

$$J_D = C_{Ra} \lambda_{Rn} f \rho_s (1 - \varepsilon) L$$

Данная формула позволяет оценить среднюю ППР из свойств почвы и содержания ²²⁶Ra в ней, исходя из диффузного механизма переноса радона. Исходя из нее, теоретические значения ППР на первой и второй площадках равны 47 и 13 мБк/м²с соответственно.

При проведении корреляционного анализа по Пирсону ($p=0,95$) были обнаружены корреляции ППР с температурой: коэффициент корреляции равен $R=0,31$ на площадке КР и $R=0,74$ на площадке НС. ОА также коррелирует с температурой воздуха с коэффициентом $R=0,43$ на площадке НС, но не коррелирует с ней на площадке КР. Корреляций с другими погодными факторами выявлено не было. Корреляция между ППР и ОА обратна на площадке КР ($R=-0,34$) и положительна на площадке НС ($R=0,71$). Это косвенно подтверждает наличие конвективной составляющей в потоке радона на площадке НС, т. к. ППР на ней повышается одновременно с ОА радона.

На платформенных территориях в отсутствие разломов и зон трещиноватости принято считать, что перенос радона из почвы в атмосферный воздух описывается диффузионным механизмом. В данной работе на основании экспериментально полученных данных расчёт показал, что при определенных условиях возможно наличие значимой конвективной составляющей в переносе радона.

Список литературы

1. UNSCEAR (2000) United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Sources and effects of ionizing radiation. In: Sources, vol. I. United Nations Publications, New York.



Жидкостная экстракция и комплексообразование актинидов диамидами 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты

Гуторова С.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: svetlana.gutorova@chemistry.msu.ru

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) – сложная многокомпонентная химическая система, содержащая «половину таблицы Менделеева» и представляющая серьёзную угрозу окружающей среде. В некоторых странах (Россия и Франция) - производится переработка ОЯТ с целью возвращения урана и плутония, образующегося в ходе эксплуатации ядерного топлива в ядерно-топливный цикл (ЯТЦ). Для решения этой задачи используются методы жидкостной экстракции. Диамиды 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты (Рис. 1) представляются перспективными экстрагентами для группового извлечения актинидов из растворов ОЯТ. Важной особенностью этих лигандов является возможность влиять на их экстракционную способность и селективность путём варьирования заместителей в ароматическом кольце (X) и при амидном атоме азота (R, R') [1]. Таким образом, целью данной работы было описание экстракционных свойств и координационной химии серии лигандов на основе диамидов 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты (Рис. 1) при их связывании с ураном (VI), торием (IV) и плутонием (IV).

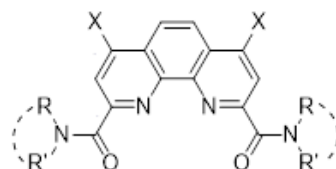


Рис. 1. Структурная формула диамидов 1,10-фенантролин-дикарбоновой кислоты.

Для исследования выбрали лиганды с различными заместителями при амидном атоме азота (R, R') и в ароматическом кольце (X). По экстракционным данным лиганды с циклическими заместителями при амидном атоме азота проявляют наибольшую селективность по отношению к U (VI) в присутствии Th (IV) и Pu (IV) в растворе 1-нитро-3-(трифторметил)бензола. Данные спектрофотометрического титрования подтвердили, что U (VI) и Th (IV) образуют с выбранными лигандами комплексы состава 1:1. Комплексы с U (VI) исследовали различными спектроскопическими методами, в частности, спектроскопией ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопией в ближней инфракрасной области (ИК), спектроскопией протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) и рентген-структурным анализом (РСА). С помощью совокупности данных EXAFS и РСА было установлено, что заместитель при амидном атоме азота не влияет на координацию U (VI) в растворе, что подтверждает результаты, полученные ранее [1]. С использованием обратного метода Монте-Карло для обработки EXAFS спектров показали, что нитро-группа сильнее взаимодействует с U (VI) в растворе чем в твёрдой фазе, а также в растворе наблюдается несимметричность положения кислорода при C=O связи. В ИК-спектроскопии наибольший сдвиг полосы поглощения C-O связи наблюдался для комплексов с алкил-ароматическими заместителями (R, R'). По результатам ЯМР-спектроскопии заместители R, R' и X оказывают существенное влияние на фенантролиновое ядро.

Литература

1. Zhang X., Yuan L., Chai Z., Shi W. // Sci China Chem. 2018. V. 61. P. 1285–1292.



Применение расчётных методов для установления конформации пептидов на примере даларгина

Денисик М.Г., Митрофанов А.А.

Аспирант 3-ого год обучения, кафедра радиохимии

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: m.g.dzianisik@gmail.com

Введение трития в состав различных сложных по строению органических и биологически активных веществ широко используется для определения их пространственной структуры. В частности, таким образом исследуют структуры разных белков. Атомы трития в первую очередь попадают в состав аминокислотных остатков, которые находятся на поверхности исследуемого соединения. Дальнейшее разделение полипептида на аминокислоты и анализ из активности совместно с рентгенофазовым анализом позволяют смоделировать структуру изучаемых объектов в условиях проведения эксперимента. [1,2]

Однако при исследовании пептидов в силу высокой подвижности их составных частей и возможности возникновения большого количества новых межмолекулярных и других взаимодействий с окружающими молекулами других веществ и подложкой нельзя достоверно утверждать, что их структура остается неизменной при изменении условий проведения экспериментов. Таким образом, возникает необходимость установления и уточнения строения разнообразных пептидов при проведении экспериментов.[3] Для решения этой задачи возможно применение различных методов моделирования с использованием полуэмпирической оптимизации геометрии полученной структуры.

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран пептид даларгин, который содержит в своем составе 6 различных по природе остатков аминокислот. Даларгин - достаточно небольшой по размеру пептид для проявления большого числа конформаций, которые можно оценить за адекватное количество расчётного времени [3]. Генерация конформаций была выполнена двумя способами: с помощью методов молекулярной динамики и с помощью RDKit, представляющего собой набор программ для хеминформатики и машинного обучения [4]. Полученные таким образом конформации были оптимизированы с помощью полуэмпирического метода PM7 в пакете MOPAC2016 [5]. Наиболее выгодные структуры были размещены возле листа графена и оптимизированы с учетом новых взаимодействий. Полученные таким образом данные позволяют оценить наиболее выгодные для включения тритиевой метки места в соединении и сравнить их с экспериментальными.

Литература

1. Баратова, Л. А. Тритиевая планиграфия биологических макромолекул / Л. А. Баратова Е. Н. Богачева, В. И. Гольданский, В. А. Колб, А. С. Спириц, А. В. Шишков. – М.: Наука. – 1999.
2. Lukashina E. V., Badun G. A., Chulichkov A. L. Atomic tritium as an instrument for study of protein behavior at the air–water interface // Biomolecular engineering. – 2007. – V. 24. – №. 1. – P. 125-129.
3. Chernysheva M. G., Bunyaev V. A., Badun G. A. Effect of Graphene Oxide and Carbon Nanotubes on the Reaction of Tritium Atoms with Dalargin // Radiochemistry. – 2020. – V. 62. – №. 2. – P. 264-269.
4. <http://www.rdkit.org> (RDKit: Open-Source Cheminformatics Software)
5. <http://openmopac.net> (MOPAC)





Ферментативно синтезированный гидроксиапатит в качестве носителя радионуклидов рутения и иттрия

Долгова В.К.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: varya.dolgova@mail.ru

В настоящее время происходит активное развитие ядерной медицины. Помимо классических радиофармпрепаратов, могут быть использованы препараты, основанные на неорганических носителях. Одним из таких является гидроксиапатит (ГАП), благодаря биосовместимости и биоактивности.

Существует множество способов получения гидроксиапатита, однако для медицинских целей одним из наиболее перспективным является ферментативный. Он основан на гидролизе органических фосфатов щелочной фосфатазой в присутствии ионов кальция. В результате происходит образование твердой фазы ГАП. Метод позволяет контролировать размер частиц, их форму и локализацию фазообразования.

Гидроксиапатит демонстрирует хорошие сорбционные свойства по отношению к веществам разной природы: органическим красителям, белкам и ионам металлов. Благодаря этому гидроксиапатит может быть использован как носитель медицинских радионуклидов. Целью данной работы было создание носителя для радионуклидов иттрия и рутения на основе ферментативного гидроксиапатита.

Для достижения поставленной цели был синтезирован ферментативный гидроксиапатит, охарактеризована его морфология методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной сорбции азота, инфракрасной Фурье-спектроскопии.

Для определения сорбционных характеристик образцов ГАП проведена сорбция органического красителя конго красный. Краситель был выбран в качестве модели органического лекарственного препарата, обладающего противоопухолевым эффектом.

Для определения сравнительных параметров сорбции ферментативного и наногидроксиапатита по отношению к ионам металлов проводилась сорбция ионов меди. Получены изотермы сорбции, они описываются уравнением вида Ленгмюра. Для наногидроксиапатита наблюдается более быстрая кинетика, в то время как максимальная сорбция выше для ферментативного – 81,6 мг/г для наноГАП и 253,2 мг/г для ферментативного.

Иттрий-90 является известным терапевтическим радионуклидом благодаря своим свойствам: максимальная энергия бета-частиц и период полураспада иттрия-90 составляют 2,27 МэВ и 64 часа соответственно. Иттрий-90 получали из генератора. Проводилась сорбция иттрия на ферментативный гидроксиапатит. Для данного процесса характерна быстрая кинетика – более 90% сорбируется за 15 минут. Максимальная сорбция достигает 500 мг/г. Среди изотопов рутения особенно перспективным для медицины является рутений-97 (распадается по электронному захвату, период полураспада 2,9 суток, основная (89%) гамма-линия составляет 215 кЭв). Такая энергия позволяет использовать рутений-97 как диагностический радионуклид. Однако возможно выделить и терапевтический потенциал данного изотопа [1]. Отработана методика выделения рутения. Была проведена сорбция на гидроксиапатите.

Список литературы

1. Казаков А.Г., Иванов И.А., Орлова М.А., Приселкова А.Б., Алиев Р.А., Алешин Г.Ю., Трофимова Т.П., Калмыкова С.Н. Новый способ выделения ⁹⁷Ru из облученного α -частицами молибдена для ядерной медицины // Известия Академии Наук. 2020. Серия химия. № 3. Р. 615-619.



Жидкостная экстракция Am(III)/Ln(III) диамидами фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота

Евсюнина М.В.

Аспирант 3 г/о

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

E-mail: mashko-ya-e@mail.ru

Одной из главных проблем атомной энергетики на сегодняшний день является проблема обращения с высокоактивными отходами. Один из подходов к решению данной проблемы - концепция «фракционирования и трансмутации», осуществление которой приведет к снижению суммарной радиоактивности в долгосрочной перспективе. Однако для этого необходимо провести разделение америция, кюрия и лантаноидов, что является сложной задачей, поскольку физико-химические свойства данных элементов очень похожи. Наиболее приемлемый метод в химической технологии для этого – жидкостная экстракция. Диамиды фенантролиндикарбоновых кислот содержат мягкие N-донорные атомы в сочетании с жесткими O-донорными атомами и обладают хорошими экстракционными свойствами по отношению к An(III) и Ln(III), а также проявляют селективность в отношении разделения пар Am(III)/Eu(III) и Am(III)/Cm(III). Кроме того на экстракционные свойства данного класса соединений можно влиять с помощью модификации заместителей при амидном атоме азота, а также с помощью введения электронно-донорных или электронно-акцепторных групп в фенантролиновый фрагмент. В этой работе были изучены различные представители диамидов фенантролиндикарбоновых кислот, которые содержат замкнутые в цикл заместители при амидном атоме азота, а также электроноакцепторные атомы хлора в положениях 4 и 7 фенантролинового фрагмента (X=Cl, H) (рис. 1).

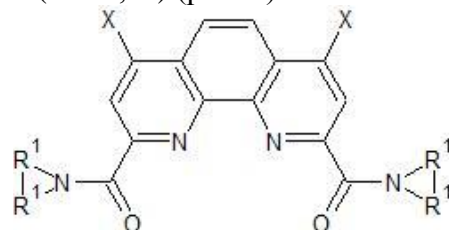


Рис. 1. Общая формула диамидов фенантролиндикарбоновых кислот с замкнутыми в цикл заместителями при амидном атоме азота.

Экстракционные эксперименты показали, что при замыкании заместителей при амидном атоме азота в цикл происходит резкое увеличение эффективности экстракции для Am, Cm, Ln. В качестве растворителя использовался Ф-3 (метанитробензотрифторид). Были установлены коэффициенты распределения Am/Eu при экстракции из азотнокислых растворов различной концентрации (0,5-6М). Для лигандов с X=H наблюдается максимум экстракции при концентрации азотной кислоты 3-4 моль/л, а затем происходит уменьшение коэффициентов распределения. Для лигандов с X=Cl происходит увеличение коэффициентов распределения на всем исследуемом интервале концентраций азотной кислоты. Также было обнаружено, что введение атомов хлора в 4,7-положения фенантролинового фрагмента приводит к уменьшению растворимости лигандов в Ф-3.

Было обнаружено, что для некоторых лигандов наблюдается увеличение коэффициентов распределения лантаноидов с увеличением порядкового номера, что нехарактерно для диамидов фенантролиндикарбоновых кислот. Для объяснения этого наблюдения были синтезированы комплексные соединения с некоторыми лантаноидами и исследованы с помощью различных спектральных методов (ИК, ЯМР) и рентгеноструктурного анализа. Также были определены сольватные числа для Am, Eu методом сдвига равновесия.



Хроматографическое выделение протактиния из облученного протонами тория

Еловский Е.В.,

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: egor.elovskii@chemisty.msu.ru

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию альфа-излучающих радиофармпрепаратов для терапии онкологических заболеваний. Это обусловлено высоким значением линейной передачи энергии альфа-частиц, а также повышением резистивности раковых клеток к бета-излучению при рецидиве заболевания после проведенной терапии с использованием бета-излучающих нуклидов. Одним из перспективных альфа-эмиттеров является Th-226, который может быть использован в ядерной медицине, поскольку он имеет достаточно небольшой период полураспада (31 минута). Материнский радионуклид тория-226 – U-230 можно выделять из Pa-230, получаемого при облучении протонами мишеней из природного тория [1].

Были проведены исследования по выделению и очистке протактиния от радионуклидов, полученных при облучении тория протонами средних энергий (100 МэВ) с использованием различных хроматографических материалов. Для этого были исследованы силикагель (100-400 мкм), ионообменные и экстракционно-хроматографические смолы TEVA, AG1x8, DGA, сульфозамещенный DGA и триоктиламина (ТОА) на различных подложках.

В результате проведенных экспериментов установлено, что выделение протактиния непосредственно из раствора облученной мишени может проводиться на силикагеле или смоле TEVA последующей доочисткой элюата от Nb-95, образующегося при облучении мишени и накапливающегося в растворе из Zr-95. Доочистку протактиния можно проводить последовательными пропусканием через несколько аналогичных колонок.

Десорбция протактиния с колонки (или реэкстракция) проводилась с помощью кислых растворов, содержащих 0,05-0,1 М HF, поскольку фторид-анион хорошо связывает протактиний. Сорбция на всех вышеперечисленных материалах в присутствии фторидов крайне мала, поэтому необходимо удаление или маскирование фторид-аниона для повторной хроматографической очистки. В качестве маскирующих агентов мы использовали борную кислоту и хлорид алюминия различных концентраций. В результате проведенных экспериментов показано, что более эффективным маскирующим агентом является AlCl₃.

Исследование сорбции протактиния в статике на DGA resin и сульфозамещенном DGA наглядно подтверждает, что протактиний имеет высокое сродство к карбоксильным группам (различие в коэффициентах распределения достигает 1-2 порядков). Были подобраны оптимальные концентрации HCl и HNO₃ для доочистки от Nb с использованием DGA resin.

Аналогичные эксперименты были проведены на сорбентах на основе ТОА, для разделения Pa и Nb были подобраны оптимальные диапазоны концентраций HCl и HNO₃.

Литература

1. Friend M. T. et al. Production of ²³⁰Pa by proton irradiation of ²³²Th at LANL isotope production facility: precursor of ²³⁰U for targeted alpha therapy // Appl Radiat Isot, 2020. V.156.





Разрушение нитрата аммония диоксидом азота, генерируемым при взаимодействии азотной кислоты с этиленгликолем

Зительникова О.В., Камаева Е.А.

Стажер,

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: zitelnikova@khlopin.ru

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуется значительное количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), большую часть которых составляют среднеактивные отходы (САО) с содержанием нитрата аммония 2-4 моль/л.

Высокое содержание нитрата аммония в растворе негативно сказывается на свойствах цементной матрицы на этапе цементирования САО. А именно существенно снижает химическую стойкость цементной матрицы, повышает скорость выщелачивания радионуклидов с цементного компаунда при концентрации более 0,12 моль/л. Поэтому для обеспечения производственной безопасности в ходе окончательной утилизации технологических аммоний-содержащих растворов и ЖРО необходимым условием является разложение нитрата аммония до простых стабильных продуктов.

Известные применяемые в России способы разрушения нитрата аммония имеют свои недостатки. Способ окислительного разрушения нитрата аммония в технологических растворах радиохимического производства проводится в системе азотной и щавелевой кислот. [1] Недостатком является относительно низкая растворимость щавелевой кислоты в воде. Другим применяемым способом является способ окислительного разрушения солей аммония при использовании формальдегида в качестве индуктора реакции окисления. [2]. В качестве недостатка можно отметить неустойчивость реакции и более сложное техническое исполнение. Изучение методов процесса разрушения нитрата аммония в растворах САО от переработки ОЯТ является актуальной задачей.

В работе по изучению разрушения нитрата аммония диоксидом азота, генерируемым при взаимодействии азотной кислоты с этиленгликолем исследовано взаимодействие азотной кислоты и этиленгликоля, установлена невозможность протекания реакции без катализатора, проверена возможность разложения нитрата аммония с использованием этиленгликоля в лабораторных условиях. Проведена серия успешных экспериментов по разложению нитрата аммония, а также подобраны оптимальные условия для проведения данного процесса с наиболее высокой производительностью.

Установлено, что наиболее интенсивно процесс разрушения нитрата аммония проходит при следующих условиях: концентрация HNO_3 4-6 моль/л; концентрация этиленгликоля 0,6-0,7 моль/л; добавление этиленгликоля возможно одной порцией после нагрева до 68 ± 2 °С; длительность проведения реакции – 2 часа до остаточной концентрации нитрата аммония 0,04 моль/л в диапазоне температур $65 \div 85$ °С. Достоинствами данного способа разложения нитрата аммония являются: малый расход катализатора реакции, простота аппаратного оформления, недорогие реагенты, отсутствие разбавления растворов за счет применения жидкого безводного реагента и непродолжительный период времени проведения процесса.

Литература

1. Патент № 2593163 Российская федерация МПК G21F 9/06 (2006.01). Способ каталитической денитрации жидких радиоактивных отходов: № 2015118099: заявл. 14.05.2015: опубл. 27.07.2016 / Апальков Г.А., Смирнов С.И., Жабин А.Ю. - 8 с.
2. Патент №2329554 Российская федерация МПК G21F 9/06 (2006.01). Способ окислительного разрушения солей аммония: № 2006125653: заявл. 27.01.2008: опубл. 20.07.2008 / Бартенев С.Я., Зильберман Б.Я., Есимантовский В.М. и др. - 5 с.



Связывание Cu^{2+} и Y^{3+} лигандами, содержащими пиридиновые и пиколиновые фрагменты.

Иконникова И.С., Шукина А.А.², Калмыкова Т.П.¹

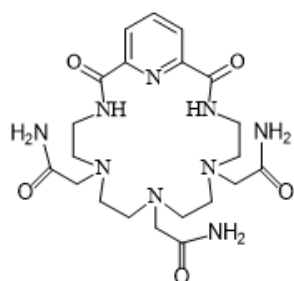
Студентка, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

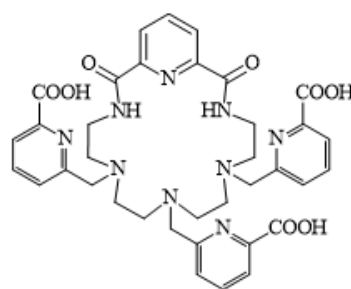
²ИНЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: Ikonnikova.i.s@mail.ru

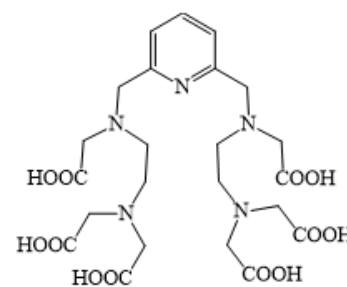
Визуализация и терапия раковых заболеваний основана на точной доставке радионуклида к очагу поражения. Изотопы Cu^{2+} и Y^{3+} обладают высоким потенциалом для применения в ядерной медицине. Например, комплексы изотопов $^{60,61,62,64}\text{Cu}$, ^{67}Cu и ^{90}Y с ациклическим DTPA и макроциклическим DOTA используются в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) и для терапии раковых опухолей. Одним из подходов для улучшения кинетики связывания макроциклическими лигандами и термодинамической стабильности ациклических лигандов с катионами металлов является введение в структуру хелатора пиридиновых и пиколиновых фрагментов. В связи с этим в качестве объектов исследования были выбраны азакраун-эфиры с карбамидными и пиколиновыми группами L1-L2, а также их восстановленный ациклический аналог.



L1



L2



L3

Для определения констант протонирования лигандов и констант устойчивости комплексов с медью и иттрием использовался метод потенциометрического титрования. Пиридин как хелатирующая группа в L3, не ослабленный карбонилами, представляет большой интерес, поскольку гетероциклические атомы азота более мягкие с точки зрения теории ЖМКО Пирсона и хорошо координируют мягкие катионы тяжелых металлов и могут проявлять к ним селективность. Для уточнения стехиометрии комплексных соединений с L3 использовался метод спектрофотометрического титрования. В случае иттрия было показано, что в водном растворе образуются комплексы $\text{Y:L}=1:1$ и $2:1$, причем согласно обоим методам образование биядерного комплекса происходит при повышении pH, то есть полное депротонирование лиганда позволяет связывать второй катион за счёт большого количества донорных групп.

Лиганд L3 образует комплексы с наиболее высокими значениями констант комплексообразования с катионами. При этом L1 практически не образует устойчивых комплексных соединений с данными металлами, что может быть связано с невысокой основностью лиганда для жёстких катионов, а также со структурными особенностями – недостаточной гибкостью для эффективной координации катиона. На основании полученных данных проводили дальнейшие исследования по получению, анализу и устойчивости меченных ^{90}Y комплексов с L3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №19-33-90136

**Сорбция U(VI) на бентоните месторождения Катч****Кадакина А.В.***Студентка, 3 курс бакалавриата**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**Факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: alyonakad50@gmail.com*

Для обеспечения безопасности при изоляции радиоактивных отходов (РАО) предполагается создание мультибарьерной системы защиты. В разных странах реализуются различные стратегии в отношении РАО, но в большинстве из них в качестве одного из компонентов инженерных барьеров используются природные глины ввиду их высокой эффективности и доступности. При этом поиск наиболее подходящих материалов с учетом различных геохимических условий и состава РАО в хранилищах является актуальной задачей.

Одним из наиболее перспективных материалов для создания изоляционных барьеров для РАО считаются бентонитовые глины, основным компонентом которых является глинистый минерал монтмориллонит, обеспечивающий их высокие сорбционные свойства по отношению к большинству радионуклидов, низкую водопроницаемость и способность к набуханию. Кроме того, на сорбционные характеристики бентонитов могут влиять примесные минералы. В работе была исследована сорбция U(VI), обладающего высокой миграционной способностью в условиях окружающей среды, на природном бентоните месторождения Катч (Индия), в состав которого входит 3% высокосорбирующего минерала гетита (α -FeOОН). Для оценки влияния гетита на сорбцию U(VI) была проведена очистка образца бентонита Катч от собственных фаз Fe.

В ряде исследований уже наблюдалось снижение сорбции Np(V) [Semenkova: 6] и Eu(III) [Verma: 25] на очищенном бентоните Катч, по сравнению с природной глиной, что свидетельствует о значительном влиянии на сорбцию данных радионуклидов даже небольших количеств примеси гетита.

Из литературных данных известно, что в зависимости от pH и состава раствора U(VI) существует в различных формах. В присутствии CO₂ воздуха U(VI) при разных pH среды может существовать в формах катиона UO₂²⁺ и карбонатных комплексов. Сорбция U(VI) может происходить как по механизму ионного обмена (преимущественно в области низких pH, уменьшается с увеличением ионной силы), так и по механизму комплексообразования (при более высоких pH, не зависит от ионной силы).

Для определения вклада конкретного механизма в сорбцию U(VI) на бентоните Катч были проведены сорбционные эксперименты на порошках сорбентов при различных ионных силах (в 0,01М и 1М растворах NaClO₄) в широком диапазоне pH. Выявлено, что сорбция U(VI) на природном бентоните протекает по механизму комплексообразования, в то время как при взаимодействии U(VI) с очищенным бентонитом проявляется вклад как реакций ионного обмена, так и комплексообразования. Повышение сорбции U(VI) на очищенном бентоните (во всем диапазоне pH) обусловлено увеличением удельной площади поверхности образца в процессе обработки. При этом в экспериментах в 1М растворе NaClO₄ при значениях pH более 7 наблюдается снижение сорбции U(VI) из-за конкуренции реакций сорбции и комплексообразования с карбонат-ионами в растворе.

Определение ближайшего локального окружения атомов U(VI), сорбированного на исследуемых образцах, было осуществлено методом спектроскопии рентгеновского поглощения. Результаты будут представлены в докладе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-73-00135.

Литература

1. Semenkova A.S. Np(V) uptake by various clays// Applied Geochemistry, 2018
2. Verma P.K. Eu(III) sorption onto various montmorillonites: Experiments and modeling// Applied Clay Science, 2019



**Формы нахождения урана в донных осадках В-17 ПО «Маяк»****Кангина О. А.***Студент, 5 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: kangina1998@mail.ru*

Основную роль в формировании активности альфа-излучения в водоёме В-17 ПО «Маяк» играют изотопы урана и плутония. В отличие от плутония уран обладает более высокой миграционной способностью за счёт формирования растворимых комплексов или подвижных сорбированных микрочастиц [1].

Одной из основных проблем, связанных с экологической безопасностью, является потеря урана при добыче, измельчении и изотопном обогащении на предприятиях ядерно-топливного цикла. Главной проблемой является возможность попадания урана в водонасыщенную область почв, откуда уран может просочиться в грунтовые воды, которые способны переносить растворимые комплексы урана, создавая серьёзную угрозу для окружающей среды, в том числе для здоровья человека [2]. Значимость исследований, связанных с охраной окружающей среды, определяет актуальность данной работы. Целью работы состояла в определении форм нахождения урана в донных осадках В-17 ПО «Маяк».

Последовательное выщелачивание U проводили по методике Tessier, состоящей из 5 фракций [3]. Была добавлена водорастворимая фракция для моделирования природных условий.

Дальнейшее выделение урана проводилось из водорастворимой, обменной, карбонатной, связанной с железомарганцовыми оксидами, связанной с органическим веществом и нерастворимого остатка фракций [3]. Первым шагом было отделение одновалентных элементов, для этого проводили соосаждение с фосфатом кальция. Для выделения U использовали экстракционно хроматографические смолы TRU Resin (на основе октилфенил-N,N-ди-изобутил карбамоилфосфиноксида) и UTEVA Resin (дипентил пентилфосфанат) производителя Triskem. Изотопы урана соосаждали с CeF_3 на фильтре для подготовки счётных образцов. Активность выщелоченного U определяли с помощью α -спектрометрии.

Результаты последовательного выщелачивания показывают, что максимальное значение достигается во фракции, связанной с карбонатами (29-33 %). Значительная часть $^{234,238}U$ связана с оксидами железа и марганца (15-23 %) и находится в обменной фракции (19-28 %). В остальных фракциях обнаружены следовые количества радионуклида. Из водоёма В-17 ПО «Маяк» уран может вымываться из донных осадков даже слабощелочными поверхностными водами. Можно предположить, что основными механизмами миграции будут образование высоко подвижных уранилкарбонатных минералов $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, уранитов ($U_3O_8 - UO_2$), а также образование адсорбированных частиц на поверхности оксидов железа и марганца. Но в связи с тем, что в илах уран присутствует в основном в виде уранилкарбоната $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, то механизмом миграции урана в окружающей среде, а именно из донных осадков в грунтовые и поверхностные воды, с высокой вероятностью будет ионный транспорт карбонатных комплексов.

Литература

1. Стукалов П.М. Обобщение материалов по эксплуатации водоема Старое Болото (В-17): Отчет / ПО «Маяк» (Архивы ПО «Маяк»), 1997
2. Uyusur B., Li Ch., Baveye Ph. C. pH-dependent reactive transport of uranium (VI) in unsaturated sand // J of Soils and Sediments, 2015, 15, p. 634-647
3. Tessier, A., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // Analytical Chemistry, June 1979. - Vol. 51, № 7. – pp. 844-851





Микробная коррозия материалов контейнеров для скальных репозиториев радиоактивных отходов

Кизимчук К.Н.¹, Гладких Н.А.²

Студентка, 4 курс бакалавриата

*¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия*

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

E-mail: ckizimchuk@gmail.com

Одной из основных проблем ядерной энергетики является вопрос утилизации радиоактивных отходов (РАО). В мире основным подходом к данной проблеме является их захоронение в глубинных геологических формациях для минимизации рисков воздействия на окружающую среду на протяжении тысяч лет в соответствии требованиям МАГАТЭ.

В настоящее время производятся работы по возведению подземного хранилища радиоактивных отходов в Нижнеканском гранитоидном массиве (Красноярский край) на глубине около 500 м. Контейнеры для хранения радиоактивных отходов предполагается помещать в скважины и туннели в горной породе. Для исключения потенциальной утечки компонентов РАО и возможного их контакта с окружающей средой, в том числе с грунтовыми водами, планируется применить принцип многобарьерной защиты: твердая стеклянная матрица с РАО, стальной контейнер, глинистый буфер и, возможно цементный пенал. Предполагаемые условия эксплуатации металлических контейнеров для скальных репозиториев предполагают повышенные температуры (45-150°C) и отсутствие кислорода в составе коррозионной среды. В данных условиях маловероятно протекание химической и электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией, однако высока вероятность протекания микробиологической коррозии с участием термофильных микроорганизмов, способной существенно снизить срок эксплуатации материалов металлических контейнеров.

Данная работа посвящена комплексному исследованию коррозионной стойкости групп сплавов на основе железа, меди и вольфрама, перспективных в качестве контейнеров для хранения радиоактивных отходов при их контакте с анаэробными жидкими средами, содержащими микроорганизмы подземных вод, характерных для Нижнеканского массива. В работе также моделируются физико-химические условия глубинного захоронения РАО характерные для Нижнеканского массива. С использованием комплекса современных методов определяется скорость коррозии, характер и химический состав коррозионных поражений различных материалов в зависимости от выбранной биологически активной среды. На основе проведенных экспериментов будут даны рекомендации по выбору материала металлического контейнера, наиболее устойчивого и обеспечивающего соблюдение экологических норм утилизации РАО.

В работе показано, что среди исследуемых материалов низколегированная сталь марки СТЗ является наименее коррозионностойкой в изученных условиях эксплуатации. Обнаружено, что появление микробных биопленок при избытке органического вещества, провоцирует ускорение коррозионного растворения всех исследуемых материалов. Полученные числовые параметры биотической, абиотической и биогенно-опосредованной коррозии материалов позволяют составить надежный прогноз ее службы на длительный срок.



**Комплексообразование бензоазакраун тетраацетата с катионами $\text{Vi}(\text{III})$** **Конопкина Е.А., Матазова Е.В.**

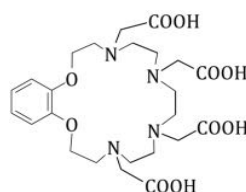
Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: konopkina.kate@gmail.com

Подбор хелатирующих агентов для радионуклидов $^{212,213}\text{Bi}$, которые могут быть использованы для α -терапии онкологических заболеваний, является важной радиохимической задачей. Для наиболее изученных лигандов показано, что их комплексы обладают медленной кинетикой образования при комнатной температуре (H_4DOTA) или оказываются неустойчивыми в биологических средах (H_5DTPA). В данной работе предложен новый хелатирующий агент (L), обеспечивающий высокую скорость связывания катиона Bi^{3+} при комнатной температуре и высокую устойчивость комплекса в биологических средах.

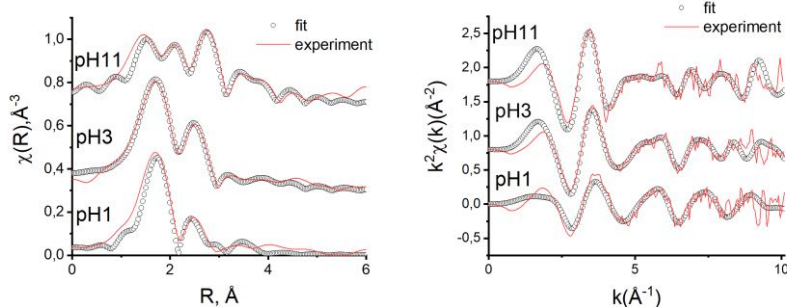


Для изучения процесса комплексообразования был использован метод потенциометрического титрования, с помощью которого были определены константы протонирования лиганда и константы устойчивости различных форм комплекса. Также константы устойчивости комплекса были дополнительно определены методами экстракции и осаждения. Значения констант, полученных различными методами, согласуются между собой. Показано, что комплекс устойчив в изотоническом растворе и сыворотке крови, что соответствует высоким значениям констант устойчивости.

Была изучена кинетика диссоциации исследуемого комплекса в кислой среде. Были определены времена полупревращения для различных концентраций кислоты. Полученные данные характеризуют комплекс с исследуемым лигандом как кинетически более лабильный, по сравнению с комплексом с хелатирующим агентом H_4DOTA .

Для изучения механизма комплексообразования раствор комплекса при различных pH был исследован методом спектроскопии рентгеновского поглощения. Для того, чтобы исключить влияние гидролиза катиона металла на форму спектров, были смоделированы XANES спектры с использованием структуры полиядерных гидроксокомплексов, образующихся в растворе, и кристаллической структуры аналогичного металл-органического комплекса. Показано, что катион Bi^{3+} не гидролизует в исследуемой системе.

Далее, были интерпретированы EXAFS спектры комплекса BiL , определено координационное окружение катиона металла и предложена модель процесса комплексообразования при различных pH. При низких pH катион Bi^{3+} удерживается атомами карбоксильных групп, далее при повышении pH катион металла помещается в полость макроциклического фрагмента лиганда.





Исследование сорбции церия (III) на минералах

Конюхова А.Д.

Студент 2-го курса магистратуры

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: anas.konyukhova@yandex.ru

Развитие материалов на основе церия крайне востребовано в современной промышленности. Так, например, диоксид церия может активно применяться в составе разнообразных катализаторов, полирующих смесей, УФ-фильтров и т.д. Массовое производство церий-содержащих материалов неизбежно ведёт к попаданию и накоплению церия в окружающей среде, где важным вопросом является его дальнейшее распространение. Одним из наиболее вероятных путей миграции церия служит его сорбция на различных минералах, образование псевдо-коллоидных систем и перенос их с грунтовыми водами. Следует отметить, что церий является нерадиоактивным аналогом плутония – радиотоксичного элемента, изучение миграции которого в окружающей среде имеет критическое значение. Несмотря на то, что на сегодняшний момент в литературе накоплено много экспериментальных данных по сорбции Pu на различных минералах, сведения о механизмах данного процесса недостаточно изучены. Сложность исследования процесса сорбции Pu связана с его сложным химическим поведением. Известно, что в условиях окружающей среды Pu может находиться в нескольких степенях окисления: Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI). С этой точки зрения церий является более простым элементом и может имитировать сорбцию плутония из растворов Pu(III) и Pu(IV).

На сегодняшний день процесс сорбции Ce(III) на различных минералах изучен мало. В литературе встречаются работы по сорбции данного лантанида на (гидр-)оксидах марганца и железа, в которых было выявлено, что высокие значения сорбции Ce(III) - цериевая аномалия в ряду РЗЭ, наблюдаются на минералах типа MnO₂ (редокс-активных), но не наблюдается для оксигидроксида железа. Точного описания поведения церия при данном процессе не установлено. Таким образом, основной целью данной работы стало исследование процесса сорбции Ce(III) на редокс-активных и неактивных минералах и выявление аналогий с сорбцией Pu(III).

Для экспериментов по сорбции церия использовался метод радиоактивного индикатора. В данном случае была использована метка радиоактивного Ce¹³⁹ (T_{1/2} (¹³⁹Ce) = 137,64 дн). В качестве стабильного церия был взят нитрат церия (III) (Ce(NO₃)₃·6H₂O). В процессе сорбционных экспериментов, концентрацию церия в растворе определяли методом γ-спектрометрии, плутония – с помощью жидкой сцинтилляционной спектрометрии. Исходная концентрация Ce(III) в растворе составила 10⁻⁶ М и 10⁻⁹ М; Pu(III) – 10⁻⁸ М. Непосредственно перед измерениями, сорбент отделяли путем центрифугирования при 38000g в течение 30 мин.

В работе проводились исследования сорбции Ce(III) и Pu(III) (далее Me(III)) на частицах α-FeOOH, TiO₂ и MnO₂ в широком диапазоне pH (1,7 – 7,0). Исходя из полученных зависимостей процента сорбции Me(III) от значения pH, установлено, что в диапазоне pH от 1 – 4 сорбция Me на частицах α-FeOOH, TiO₂ составляет <10%, дальнейшее увеличение значений pH приводит к существенному увеличению сорбции. Количественная сорбция достигается при pH>5,5. В процессе сорбции на поверхности MnO₂ наблюдается значительное увеличение процента сорбции Me(III) при низких значениях pH (1,5÷4,5) в промежуток времени от 1 до 16 дней. По результатам спектроскопии рентгеновского поглощения выяснено, что MnO₂ инициирует процесс окисления церия на поверхности оксида в отличие от α-FeOOH, TiO₂.





Особенности пероксидного осаждения урана
Копанева К.О., Корнилов А.С., Дмитриева О.С.

Младший научный сотрудник

АО «Государственный научный центр - Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград, Россия

E-mail: kristi9-10@mail.ru

В технологии регенерации облученного урана осаждение пероксида урана используется главным образом как метод концентрирования очищенного урана [1]. Данные, полученные при осаждении пероксида урана при подготовке урана к производству относятся к очистке от весовых количеств примесей и коэффициенты очистки урана от редкоземельных элементов (РЗЭ) достаточно высокие [1, 2]. При переработке ОЯТ с небольшой степенью выгорания массовое содержание продуктов деления, в частности РЗЭ, находится на уровне индикаторных количеств и коэффициенты очистки существенно меньше. В литературе практически отсутствуют данные по очистке урана от ПД, известно лишь, что более низкие значения рН осаждения обеспечивают значительно лучшее отделение урана от большинства примесей (в частности РЗЭ), однако, при этом снижается степень осаждения урана [3]. Вероятно, что степень осаждения урана в кислой среде можно существенно повысить, проводя процесс в водно-спиртовых растворах при повышенных концентрациях перекиси водорода.

Целью работы является изучение поведения продуктов деления и урана в кислых и водно-спиртовых растворах, определение зависимости степени осаждения пероксида урана от состава раствора. В экспериментах по изучению влияния кислотности на степень осаждения использовали азотнокислые растворы урана с концентрацией 23,8 г/л (0,1 моль/л) с введением индикаторных количеств ^{152}Eu и ^{133}Ba ($\sim 10^5$ Бк) и добавления 5-кратного избытка перекиси водорода (ПВ) по отношению к урану с корректировкой рН раствора до следующих значений: 0,1, 0,7, 1,2. Осадок пероксида урана промывали несколько раз ПВ с концентрацией 0,2 моль/л и растворяли в 2 моль/л Na_2CO_3 . Для определения объемной активности гамма-излучающих радионуклидов (^{152}Eu и ^{133}Ba) использовали гамма-спектрометр SBS-50 с полупроводниковым Ge-Li-детектором типа ДГДК 150 [4].

При изучении осаждения пероксида урана из водно-спиртовой среды использовали азотнокислые растворы урана с концентрацией 23,8 г/л (0,1 моль/л) с введением 5-кратного избытка ПВ по отношению к урану и варьировали концентрацию этанола. Содержание урана определяли спектрофотометрическим методом с применением арсеназо III [4].

Установлено, что пероксид урана можно осаждать из кислых растворов или водно-спиртовых растворов при концентрации перекиси водорода 1,5-2 моль/л. При этом коэффициент очистки урана от РЗЭ возрастает приблизительно в 100 раз при сохранении достаточно высокой степени осаждения урана 98-99%. Для снижения остаточной концентрации урана в маточных растворах до 1 мг/л рекомендуется проводить осаждение при концентрации перекиси водорода 1,5-2 моль/л из 50% водно-спиртового раствора.

Литература

1. Тананаев И. Г. Уран. / Электронная библиотека «История Росатома», 2011.
2. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана: Учебное пособие для вузов. / М. ЦНИИ АТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.
3. Виноградов, А. П. Аналитическая химия урана / А. П. Виноградов, Д.И. Рябчиков, М. М. Сенявин. – М.: Изд-во Акад. Наук СССР, 1962. – 432 с.
4. Корнилов А. С. и др. Особенности пероксидного осаждения урана из кислых водно-спиртовых растворов // Радиохимия. – 2020. – Т. 62. – №. 2. – С. 126-129.



**Комплексы биспидиновых лигандов с катионами иттрия и скандия****Крайнова М.Д.**

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Москва, Россия

E-mail: kraynovamarie@yandex.ru

Радиофармпрепараты третьего поколения включают в себя изотоп, биологический вектор, способный селективно взаимодействовать с рецепторами клетки, и лиганд, обеспечивающий связь между радионуклидом и биомолекулой. Это необходимо для адресной доставки радиоактивности к опухолевым клеткам. В настоящее время широко исследуется связывание изотопов меди, иттрия и скандия лигандами в устойчивые комплексы, которые в дальнейшем могут образовывать конъюгаты с биологическим вектором. Одно из главных требований к таким комплексам – высокие значения константы устойчивости, поскольку в противном случае возможно перехелатирование изотопа другими биомолекулами (белками крови и другими пептидами). Есть и кинетические требования к таким комплексам: они должны быстро образовываться, ввиду короткого периода полураспада медицинских радионуклидов, при невысоких температурах, что важно для чувствительных к нагреву биомолекул.

Важным преимуществом ^{44}Sc , который, как и ^{64}Cu , используется как изотоп для ПЭТ, является его относительная доступность для медицинских центров, поскольку он является генераторным радионуклидом. Данные катионы могут использоваться не только при диагностике, но и для терапии раковых заболеваний, ввиду наличия терапевтических изотопов ^{47}Sc и ^{67}Cu . Среди изотопов иттрия также есть потенциальная радиотераностическая пара изотопов, которая в последнее время широко исследуется: ^{90}Y , являющийся чистым β^- -эмиттером (уже давно используется в радионуклидной терапии наряду с такими изотопами как ^{131}I и ^{177}Lu) и ^{86}Y , который является наиболее подходящим позитронным эмиттером ($T_{1/2} = 14,7$ часов).

Биспидиновые лиганды, будучи бициклическими, т.е. частично жёсткими, образуют с переходными металлами устойчивые комплексы, которые в дальнейшем могут найти применение в ядерной медицине. При этом такой вид лигандов возможно довольно легко модифицировать, чтобы придавать определенные свойства. Ранее было исследовано комплексообразование Cu^{2+} с двумя биспидиновыми лигандами, содержащими 2 и 4 ацетатные и аминокгруппы L1 и L2. Было установлено, что связывание катионов меди в комплекс с L1 приводит к уменьшению накопления радиоактивности в органах и быстрому клиренсу из организма по сравнению с свободным катионом. В связи с чем было решено исследовать комплексообразование катионов Y^{3+} и Sc^{3+} , которые являются более жёсткими катионами, но сравнимы с Cu^{2+} по размеру иона.

Константы устойчивости комплексов Sc^{3+} и Y^{3+} определяли методом потенциометрического титрования. Для наиболее устойчивых комплексов $\lg\beta$ (YL2)=22,5 $\lg\beta$ (ScL2)=25,4 были подобраны условия синтеза меченных ^{90}Y и ^{44}Sc соединений: концентрации лигандов, pH. Для каждого комплекса были подобраны условия проведения ТСХ для контроля меченной фракции. В условиях *in vitro* оказалось, что комплексы устойчивы в присутствии сывороточных белков: диссоциация не превысила 20% на протяжении 4 часов. Ввиду высокой устойчивости *in vitro* были проведены исследования в условиях *in vivo* [^{90}Y]YL2 в течение одного часа. Биораспределение комплекса с катионом иттрия в течение одного часа не показало существенных различий в поведении свободных катионов и катионов, связанных в комплекс. Однако, предполагается, что распределение форм иттрия спустя большие промежутки времени будет существенно различаться.



**Железосодержащие добавки для иммобилизации технеция в матрицах****Красницкайте К.К.***Студент, 4 курс бакалавриата**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,**Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия**E-mail: krasnickaitekkk@mail.ru*

Среди продуктов деления, образующихся в атомных реакторах, ^{99}Tc является одним из наиболее опасных радионуклидов, в связи с его длительным периодом полураспада, высокой растворимостью и высокой мобильностью в окружающей среде [1]. Для решения данной проблемы при захоронении отходов, содержащих технеций необходимо разработать состав матрицы, способной надёжно его изолировать от окружающей среды долгое время. Ряд недавних исследований показал, что ^{99}Tc активно накапливается железосодержащими минералами [2], при этом в ряде случаев он может включаться в структуру минерала: поскольку Tc (IV) и Fe (III) имеют близкий ионный радиус, Tc (IV) может заменять Fe (III) в оксидах железа [3]. Использование железосодержащих добавок перспективно при использовании различных типах матриц, в том числе недорогих и технологичных в изготовлении матриц на основе цементных материалов.

Целью данной работы являлся поиск недорогих стабилизирующих технеций железосодержащих добавок, перспективных для модификации цементных матриц.

В ходе работы было исследовано более 40 образцов различных природных железосодержащих минералов и несколько искусственных материалов, потенциально эффективных в качестве минеральных модификаторов для матриц. Были выявлены соединения с максимальной иммобилизационной способностью для технеция, как в анаэробных, так и в аэробных условиях. Высокую степень сорбции технеция в нейтральных условиях pH показали: железо металлическое восстановленное, оксид железа (II), железо карбонильное, сидерит и пирит.

Была проведена оценка совместимости подобранных материалов с цементными матрицами. Включение стабилизирующих модификаторов не ухудшило механические характеристики матриц, а в случае пирита и сидерита, даже улучшило.

Выявлено снижение выщелачиваемости технеция из модифицированных цементных компаундов до 35%. Минимальное выщелачивание наблюдали в образцах цемента с такими добавками: железо металлическое восстановленное, карбонильное железо, сидерит и пирит.

Проведенный анализ показал, что 6 железосодержащих материалов, с высокой иммобилизационной способностью для технеция, могут рассматриваться в качестве стабилизирующих модификаторов цементных матриц.

Литература

1. Бекман И. Н. Радиохимия. Том II. Радиоактивные элементы: учебное пособие / И. Н. Бекман. – М.: Издатель Мархотин П. Ю., 2014. — 400 с.
2. Rodríguez D. M. et al. ^{99}Tc retention on pyrite and alumina: the effect of Fe^{2+} //10th International Symposium on Technetium and Rhenium-Science and Utilization. – 2018. – С. 237-252.
3. Lukens W. W., Saslow S. A. Facile incorporation of technetium into magnetite, magnesioferrite, and hematite by formation of ferrous nitrate in situ: precursors to iron oxide nuclear waste forms //Dalton Transactions. – 2018. – Т. 47. – №. 30. – С. 10229-10239.



**Изучение сорбции урана на природных сорбентах методом XAFS-спектроскопии****Крот А.Д.***Студент, 2 курс бакалавриата**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**Факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: anna.d.krot@gmail.com*

Процессы функционирования предприятий ядерно-топливного цикла, включая атомные электростанции, добычу и обогащение урана, обращение с радиоактивными отходами сопряжены с выбросом урана в окружающую среду. Дальнейшее распространение урана зависит от конкретных геохимических условий. Важнейшими задачами в целях исключения негативного влияния техногенного U являются предотвращение его миграции в окружающей среде – создание условий для образования немобильных форм, и очистка уже загрязненных территорий. Для решения этих задач оказывается необходимым понимание физико-химических форм урана и процессов их изменения в заданных геохимических условиях.

В природных почвах и водоносных горизонтах техногенный уран присутствует в виде устойчивого катиона UO_2^{2+} , образующего высокомолекулярные комплексы – преимущественно карбонатные в условиях доступа CO_2 или наличия растворенных карбонатов из окружающих минералов. Имобилизация происходит в процессах осаждения/соосаждения собственных фаз, восстановления, сорбции. Последний процесс представляется наиболее естественным и распространенным в природных условиях ввиду присутствия большого количества способных к связыванию урана поверхностей: глинистых, Fe/Mn-минералов, природных органических веществ и т.д..

В рамках данной работы методом спектроскопии рентгеновского поглощения были изучены физико-химические формы урана после взаимодействия с естественными природными сорбентами: торфом, бурым углем, глиной МХ-80, гетитом. На основании рассчитанных межатомных расстояний и координационных чисел были предложены структуры образующихся поверхностных комплексов. Для всех образцов параметры локального окружения согласуются с ожидаемыми по химическому составу сорбента: атомы С на расстоянии $\sim 2,9$ Å на органических сорбентах (торфе и буром угле), атомы Si/Al на $\sim 3,15$ и $3,62$ Å на глине МХ-80. В случае бурого угля при pH 4,7 наблюдали соседние атомы U на расстоянии $3,68$ Å, что открывает спор об образовании собственной фазы или полиядерных сорбированных комплексов и требует дальнейшего более детального изучения.

Понимание физико-химических форм урана на природных сорбентах является важным шагом на пути к пониманию миграционного поведения U в условиях окружающей среды.



Изотопный генератор полония-210 на основе смолы SR Resin

Куляшова Е.Н., Семенищев В.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Физико-технологический институт, г. Екатеринбург, Россия

e-mail: elenakulyashova99@mail.ru

Для получения короткоживущих изотопов применяют изотопные генераторы на основе долгоживущих материнских радионуклидов. В данной работе изучена возможность получения изотопного генератора ^{210}Po . Для этого материнский ^{210}Pb селективно сорбировали на экстракционно-хроматографической смоле SR Resin компании TrisKem International (Франция), содержащей 4,4'(5')-ди-трет-бутилциклогексил-18-краун-6, разбавленный н-октанолом и нанесенный на инертный носитель. В соответствии с рекомендациями производителя, сорбция свинца наиболее эффективно протекает из 3М раствора HNO_3 , тогда как селективная десорбция ^{210}Po с колонки возможна 0,05М раствором HNO_3 . В качестве техногенного источника ^{210}Pb был использован концентрат РЗЭ, полученный из растворов подземного выщелачивания урана, содержащий порядка $2 \cdot 10^6$ Бк/кг ^{210}Pb и $3 \cdot 10^5$ Бк/кг ^{227}Ac . На рис. 1а представлен гамма-спектр колонки со смолой SR Resin после сорбции ^{210}Pb и однократного элюирования ^{210}Po . Спектр содержит только гамма-пик ^{210}Pb , что говорит о хорошем отделении ^{210}Pb от других радионуклидов.

На рис. 1б представлена расчетная кривая эволюции радионуклидов ^{210}Pb и ^{210}Po в изотопном генераторе. Видно, что из-за достаточно большого периода полураспада (138,38 суток) накопление ^{210}Po происходит крайне медленно: за месяц образуется лишь 14% от максимальной активности, за 3 месяца – 36%, а за 6 месяцев – 59%. Таким образом, целесообразно элюирование ^{210}Po не чаще, чем раз в 3 – 5 месяцев. За время использования генератора нами было проведено три элюирования ^{210}Po , при этом по гамма-спектрометрическим измерениям колонки потерь ^{210}Pb обнаружено не было.

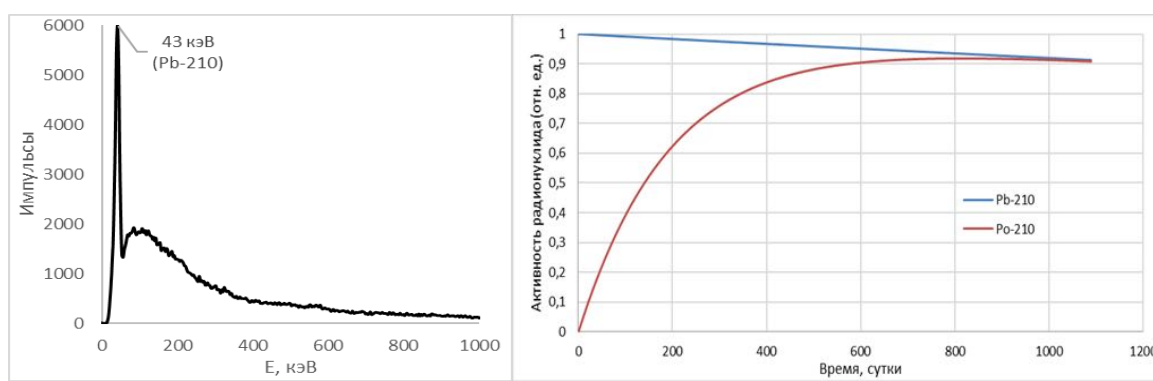


Рис. 1. Гамма-спектр колонки со смолой SR Resin после сорбции ^{210}Pb и однократного элюирования ^{210}Po (слева); расчетная кривая накопления ^{210}Po в генераторе (справа)

Также в ходе эксплуатации генератора было определено, что при элюировании ^{210}Po из генератора происходит одновременное элюирование его предшественника ^{210}Bi , являющегося короткоживущим бета-излучателем с периодом полураспада 5,013 суток. При альфа-спектрометрических измерениях ^{210}Bi не вносит никаких непосредственных помех в результат измерения, однако при его распаде образуется ^{210}Po , что может повлиять на результат измерения. Было рассчитано, что вклад вновь образовавшегося ^{210}Po составляет не более 3,6%, что сопоставимо с погрешностью радиометрических измерений (не менее 5%). Таким образом, изотопный генератор позволяет периодически получать в лабораторных условиях изотопно-чистый ^{210}Po удовлетворительного качества, на котором уже был осуществлен ряд экспериментов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00931.

**Комплексообразование пертехнетат-аниона с соединениями гуанидинового ряда:
исследование закономерностей в рамках систем жидкостной экстракции****Лексина У.М.***Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: leksina_ulyana@mail.ru*

Важной стадией при переработке высокоактивных отходов (ВАО) является выделение технеция из смеси радионуклидов. Ввиду большого количества возможных валентных форм, претерпевая окислительно-восстановительные превращения в ходе разделительных процессов, технеций «размазывается» по всей схеме разделения, и является мешающей примесью в ходе всего процесса разделения ВАО. Таким образом, поиск новых высокоэффективных комплексообразователей для выделения технеция из смеси ВАО на первых стадиях разделения, где он присутствует в виде пертехнетата TcO_4^- — актуальная на данный момент проблема.

В настоящей работе было проведено исследование координационных свойств ряда соединений гуанидинового ряда (GUA) с точки зрения их применения для экстракционного выделения пертехнетат-аниона из водной среды. Была исследована растворимость ряда GUA в различных органических растворителях; для определения среды проведения экстракции: для дальнейших экспериментов был выбран 3-нитро- α,α,α -трифтортолуол («Ф-3»).

Установлена зависимость экстракционных параметров системы от содержания азотной кислоты, исследовано подавление экстракции пертехнетата по мере увеличения содержания азотной кислоты, определены сольватные числа лигандов, а также проведены сравнительные исследования способов выделения пертехнетата, описанных в литературе [1, 2, 3], и проведен модельный эксперимент с аликватом-336 в условиях тестирования GUA для сопоставления их эффективности.

Также были проведены эксперименты для определения влияния присутствия в водной в фазе катионов металлов — америция, европия, плутония и уранил-катиона — которые могут провоцировать конкурентное образование анионных комплексов с гуанидиновыми лигандами и проведено сравнение результатов коэкстракции с результатами для аликвата- 336.

Литература

1. Landgren, A., Liljenzin, J. O. Extraction behaviour of technetium and actinides in the aliquat-336/nitric acid system// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999, №17(6). p. 1387-1401.
2. H. Stephan, R. Berger, H. Spies et al. Efficient phase transfer of pertechnetate with bicyclic guanidinium compounds// Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1999, №242(2). p. 399-403.
3. Rohal, Kristina M., Van Seggen, Dawn M., Clark, Jennifer F. et al. Solvent extraction of pertechnetate and perhenate ions from nitrate-rich acidic and alkaline aqueous solutions// Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996, №14(3). p. 401-416.





Распределение мощности эквивалентной дозы гамма-излучения на рекреационных и урбанизированных территориях

Ляхова Н.В.,¹ Бураева Е.А.²

Студент, 4 курс специалитета

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета

Ростов-на-Дону, Россия

E-mail:llia.2013@yandex.ru

Защита окружающей среды занимает одно из центральных мест в обеспечении развития современного общества. С развитием крупных промышленных предприятий становится актуальным вопрос воздействия их деятельности на радиационную обстановку близлежащих территорий.

Целью исследования является проведение сравнительного анализа мощности эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения на природных территориях с различной антропогенной нагрузкой и на техногенных (городских) территориях. Объектами исследования стали шесть рекреационных территорий, расположенных на территории Ростовской области: заповедник Ростовский (ЗР), урочище «Черная Балка» (ЧБ), урочище «Каменная Балка» (КБ), Приазовская заповедная степь (АС), Персиановская заповедная степь (ПСС), ботанический сад ЮФУ (БС), а также территории трех городов: Волгодонска (ВЛД), Новочеркаска (НВЧ), Ростова-на-Дону (РНД).

В работе было показано, что в целом МЭД гамма-излучения на территории Ростовской области не превышает норм радиационной безопасности [1] и составляет в среднем 0,13 мкЗв/ч. На территории рекреационных зон данный параметр равен 0,13 мкЗв/ч, для урбанизированных территорий – 0,12 мкЗв/ч.

Сравнение рекреационных территорий было проведено с учетом влияния антропогенной нагрузки: наименее подверженные (ЗР, ЧБ); средне подверженные (АС, КБ) и наиболее подверженные (БС, ПСС). Сравнение исследуемого параметра радиационной безопасности по Z-критерию [2] при 0,01 уровне ($Z_{кр} = 2,34$) значимости на рекреационных территориях Ростовской области показало, что наличия различия наблюдаются между всеми рекреационными зонами при данном делении. Различия между наименее подверженных и средне подверженных территорий составляет 0,02 мкЗв/ч ($Z=9.11$), между наименее и наиболее подверженными – 0,01 мкЗв/ч ($Z=4.65$), между средними и наиболее подверженными 0,01 мкЗв/ч ($Z=4,72$).

Сравнение урбанизированных и рекреационных территорий было проведено с учетом деления на почвенные зоны: каштановая (ВЛД, ЗР) и черноземная (РНД, НВЧ, ЧБ, КБ, АС, ПСС, БС). Анализировались обобщенные выборки по урбанизированным территориям и природным при уровне значимости 0,01 с использованием Z-критерия. Различия урбанизированной и природной территориями на черноземной зоне ($Z=7.71$) составляет 0,01 мкЗв/ч. Данное различие находится в пределе погрешности измерений, поэтому данное различие так же статистически не значимо. Различия на каштановой территории между рассматриваемыми территориями так же не было выявлено.

Таким образом, результаты радиационного обследования территории позволяют утверждать, что значения мощности эквивалентной дозы гамма-излучения в среднем не превышают установленных радиационно-гигиенических норм; различия между рекреационными территориями по степени антропогенной нагрузки составляют до 0,02 мкЗв/ч; различий значений мощности эквивалентной дозы гамма-излучения между урбанизированными и рекреационными территориями не выявлено.

Литература

1. СанПиН 2.6.1.2523-09 Санитарные правила и нормативы. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)
2. Гаральд Крамер. Математические методы статистики. М.: Мир, 1975.



**Природные углеродные материалы для иммобилизации пертехнетат-иона****Макаров А.В., Сафонов А.В.***Аспирант, 2 курс аспирантуры**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия**E-mail: ya.alexmakar@yandex.ru*

Перед современной атомной энергетикой остро стоит проблема обращения с радиоактивными отходами (РАО) с долгоживущими радионуклидами. Одной из наиболее трудных задач является безопасное захоронение РАО содержащих долгоживущий ^{99}Tc , обладающий высокой миграционной активностью в окисленной форме. На данный момент большинство известных материалов для матриц и барьерных материалов не обладают достаточной способностью для его иммобилизации. Поэтому, поиск новых материалов, обеспечивающие эффективную и длительную иммобилизацию технеция является актуальной задачей [1]. Одним из перспективных материалов для иммобилизации пертехнетат-иона является активированный уголь, обладающий способностью удерживать технеций в окислительных условиях [2]. Однако, на данный момент, по причине нехватки знаний о механизмах иммобилизации в нем пертехнетата, невозможно обосновать и прогнозировать долговременную безопасность барьерных материалов, содержащих активированные угли. Решение этой задачи является целью данной работы.

В нашем исследовании помимо промышленных активированных углей были подобраны природные углеродные материалы, не уступающие, и в ряде случаев превосходящие их по эффективности. Установлено, что антрацит Омсукчанского бассейна и кокс Кузнецкого бассейна обладают высокой иммобилизационной способностью с коэффициентами распределения 905 и $8,3 \cdot 10^5$ мл/г соответственно. При этом технеций преимущественно (более 90%) находится в прочнофиксированной форме, а сорбционное равновесие достигается в течение первых суток взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00617.

Литература

1. Лаверов Н. П., Юдинцев С. В., Омельяненко Б. И., Никонов Б. С., Никольский М. С. Геохимические условия изоляции долгоживущего радиоизотопа технеций-99 // Геохимия, 2011, № 10, с. 1011–1024.
2. Li D. et al. Pertechetate (TcO_4^-) sequestration from groundwater by cost-effective organoclays and granular activated carbon under oxic environmental conditions // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Т. 360. – С. 1-9.



**Изучение морфологических, структурных свойств и элементного состава пленок неодима****Мельник Е.В.¹, Божиков Г.А.², Штайнеггер П.³, Сабельников А.В.², Аксенов Н.В.²***Аспирантка*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*²*Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*²⁾*Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария**E-mail: elizamelnik@jinr.ru*

Одной из актуальных проблем радиохимии и ядерной химии является получение ускорительных мишеней. В ядерной физике наблюдается тенденция к использованию более интенсивных пучков тяжелых ионов. Однако, мишени, получаемые в виде оксидов, разрушаются при токе пучка больше 1 мкА·частиц. Такая проблема является ключевой в исследованиях по изучению химических свойств новых элементов, получаемых в ядерных реакциях с мишенями из актинидов. Основной причиной разрушения, вероятно является недостаточная термическая и радиационная стойкость материала мишени [1]. Известно, что интерметаллические соединения исследуются для увеличения механической и химической стабильности мишеней [2]. В предыдущей нашей работе была сделана попытка получения мишени в виде интерметаллического соединения материала мишени Am с материалом подложки Pd, используя метод молекулярного электроосаждения с последующим «связывающим восстановлением» в токе чистого водорода при температуре 900 °С [3]. Толщина подложки в этих экспериментах была – 3 мкм, что не соответствует важному критерию эксперимента – сбору конечных продуктов реакции. Поэтому целью настоящей работы является получение тонких пленок интерметаллических соединений.

Нами проведен анализ термодинамических данных используя модель «Eichler-Miedema» [4] и на основании полученных данных был выбран ряд комбинаций слоев металлов для синтеза интерметаллидов. В экспериментах в качестве мишенного материала мы использовали гомолог труднодоступных и высокорadioактивных Pu, Am, Cm, Bk, Cf – неодим. Нами был изготовлен ряд тонких пленок из различных комбинаций материалов «подложка – тонкий диффузионный слой» Ti/Pb, Si/Pb, Ti/Au методами ионного, термического и электронно-лучевого распыления на установке Korvus HEX. А также подготовлены мишени тремя разными методиками нанесения тонкого слоя неодима методом электроосаждения из растворов. Полученные образцы проанализированы методами СЭМ в сочетании с ЭДС, РФА, рентгеновской дифракции, рентгеновской рефлектометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа с целью изучения элементного состава, а также морфологических и структурных свойств пленок, и их дальнейшего сравнения со свойствами пленок из интерметаллических соединений для подтверждения полученной интерметаллической структуры. Эксперимент по изготовлению интерметаллических мишеней, при котором необходимо будет восстанавливать мишень в токе чистого водорода при температуре 1000 °С, запланирован совместно с лабораторией радиохимии Института Пауля Шеррера в Швейцарии.

Литература

1. Dmitriev S.N., Popeko A.G. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015, № 305(3). p. 927-33.
2. С Patnaik P. // Mater. Manuf. Process. 1989, № 4(1). p. 133-152.
3. Usoltsev, et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 2014, Vol. 318. p. 297-305.
4. Rossbach H., Eichler B. // Mater. Sci. (B2240). 1984, № ZFK-527 (17). p. 65



**Влияние отжига на гидролитическую устойчивость минералоподобных матриц на основе $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24} + \text{TiO}_2$** *Мельникова И.М., Каленова М.Ю., Кузнецов И.В., Щепин А.С., Будин О.Н.,**Сапрыкин Р.В., Альжев Н.И.**Младший научный сотрудник**Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия**E-mail: irina.sokolova95@yandex.ru*

Для синтеза минералоподобных матриц (МПМ) могут быть использованы различные методы. Перспективным является переплавка в индукционном плавителе с холодным тиглем (ИПХТ) [1], обеспечивающая высокую плотность, наилучшую гомогенизацию компонентов шихты, и, как следствие, однородность продукта. Особенностью использования ИПХТ является стремительное охлаждение продукта, что может приводить к формированию внутренних напряжений [2], вызывающих растрескивание при определенном механическом воздействии и снижение прочности слитка, также возможно образование нестехиометрических и даже рентгеноаморфных фаз. Исключить это явление можно путем термической постобработки.

В работе исследовано воздействие отжига на свойства МПМ на основе $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24} + \text{TiO}_2$, полученных методом ИПХТ. Режимы сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Режимы отжига

Характеристика	самый деликатный	деликатный	средне-быстрый	самый быстрый
Температура, °С	830-850	1100	1100	850
Время выдержки, ч	12	12	3	1
Скорость нагрева, °С/мин	5	5	5	5
Скорость охлаждения, °С/мин	1,83 – 0,56, среднее 0,85		5	10
Атмосфера	воздух		вакуум	

Существенного влияния на дифракционную картину процесс отжига не оказывает. Доминирующими фазами, в случае матриц на основе $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$, являются цирконатный пироксид $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и его кислорододефицитный аналог состава $\text{NdZrO}_{3,05}$, структурно схожий с целевым $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Тем не менее, явное сужение пиков в сравнении с исходным материалом, свидетельствует об устранении несовершенств кристаллической структуры.

Показано, что термообработка МПМ на основе $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24} + \text{TiO}_2$ на воздухе позволяет исключить присутствие дополнительной фазы $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, обнаруженной в исходном образце.

Отжиг и сопутствующие ему изменения фазового состава практически не влияют на гидролитическую устойчивость, являющуюся одним из ключевых показателей качества продукта. Наилучший результат достигается при отжиге с выдержкой 3 часа при температуре 1100 °С с последующим охлаждением 5 °С/мин. Скорости выщелачивания неодима, применяемого в качестве имитатора радионуклидов, составляют до $8,4 \times 10^{-9}$ г/см²×сут, что превосходит регламентированные значения.

Таким образом, термическая постобработка образцов со структурами $\text{Nd}_2\text{ZrTiO}_7$ и $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24} + \text{TiO}_2$ несущественно увеличивает гидролитическую устойчивость и снижает концентрацию дефектов, обуславливающих микронапряжения в материале.

Литература

1. Стефановский С.В., Юдинцев С.В. Титанаты, цирконаты, алюминаты и ферриты как матрицы для иммобилизации актинидов // Успехи химии, 2016, № 85, с. 962-994.
2. Boulos E. N., Depaula R. P., El-bayoumi O. H. Crystallization of Nuclear Waste Disposal Glass. 1980, № 63(9-10). p. 496–501.





Связывание радионуклидов ^{68}Ga и ^{153}Sm с 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетракис(метиленфосфоновой) кислотой и сорбция полученных комплексов на гидроксиапатите

Митрофанов Ю.А., Кодина Г.Е.

Аспирант, II курс

*Государственный научный центр Российской Федерации –
Федеральный медицинский биофизический центр им. А. И. Бузнауяна*

E-mail: mitrofanoff.yura@yandex.ru

Полифосфоновые кислоты проявляют высокое сродство к основной минеральной составляющей костной ткани – гидроксиапатиту (ГА) – и способны эффективно связывать ионы радионуклидов (РН) металлов. Образующиеся комплексы могут быть перспективны для создания радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП), пригодных для диагностики и терапии патологий скелета.

Проведена оценка эффективности связывания макроциклического лиганда 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетракис(метиленфосфоновой) кислоты (DOTP) с радионуклидами ^{68}Ga и ^{153}Sm в зависимости от pH среды и сравнительное исследование сорбции полученных комплексов на гидроксиапатите.

Для оценки эффективности связывания РН с DOTP использовали метод ТСХ с последующим радиометрическим детектированием.

Таблица 1 – использованные хроматографические системы

РН	Неподв. фаза	Подвижная фаза	$Rf_{\text{несвязанного РН}}$	$Rf_{\text{комплекса с DOTP}}$
^{68}Ga	Целлюлоза	$\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} : \text{Py} = 4:2:1$	$0,4 \pm 0,3$	$0,85 \pm 0,05$
^{153}Sm	ITLC-SG		$0,05 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,05$
		$10\% \text{AcONH}_4 : \text{MeOH} = 1:1$	$0,95 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$

Показано, что при концентрации лиганда 2 мМ эффективное связывание РН (не менее 93%) происходит в диапазонах pH 5–6 и 5–10 для ^{68}Ga и ^{153}Sm соответственно.

Проведено исследование сорбции комплексов ^{68}Ga -DOTP на гидроксиапатите (суспензия ГА 0.2 мг/мл в буфере Трис 50 мМ, pH 7.4–7.6, соотношение объёмов препарат/суспензия = 1/49), в сравнении с ^{68}Ga -DOTA (с 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусной кислотой) и свободным ^{68}Ga в отсутствие хелатирующего агента (^{68}Ga -хлорид (pH 1) и ^{68}Ga -ацетат (pH 6)). Показано, что в данных условиях степень сорбции Kr падает в ряду ^{68}Ga -хлорид \approx ^{68}Ga -ацетат $>$ ^{68}Ga -DOTP $>$ ^{68}Ga -DOTA. В аналогичном эксперименте с ^{153}Sm (суспензия ГА 0.1 мг/мл) степень сорбции комплексов ^{153}Sm -DOTP близка к нулю. Более того, сорбция ^{153}Sm в форме применяемого в клинической практике препарата ^{153}Sm Оксабифор, содержащего оксабис(этиленнитрило)тетра-метиленфосфоновую кислоту (производство НИФХИ им. Л.Я. Карпова) также оказалась пренебрежимо мала:

Таблица 2 – степени сорбции ^{68}Ga и ^{153}Sm на гидроксиапатите

	^{68}Ga -хлорид	^{68}Ga -ацетат	^{68}Ga -DOTP	^{68}Ga -DOTA	^{153}Sm -Оксабифор
Слиганда в препарате, мМ	100	200	2.0	0.5	50
Kr (^{68}Ga), %	33 ± 4	32 ± 5	18 ± 4	2 ± 3	
Kr (^{153}Sm), %	89 ± 3		2 ± 4		2 ± 6

Полученные результаты приводят к необходимости пересмотра методики оценки остеотропного потенциала комплексов РН с полифосфоновыми кислотами путём изучения их сорбции на гидроксиапатите.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00262).





Определение химических и радиоактивных загрязняющих веществ воды в родниках г. Екатеринбурга и Свердловской области

Насонова Ю.И., Семенищев В.С., Томашова Л.А., Воронина А.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Физико-технологический институт, г. Екатеринбург, Россия*

e-mail: july.nasonova@yandex.ru

Несмотря на повсеместное развитие централизованных систем водоснабжения, нецентрализованные источники питьевой воды, такие как родники, скважины и колодцы, до сих пор занимают важное место в снабжении населения питьевой водой не только в малых населенных пунктах, но и в крупных мегаполисах. В работе было проведено исследование качества воды в 31 роднике г. Екатеринбурга и Свердловской области. Активность радона в пробах измеряли на сцинтилляционном гамма-бета-спектрометре «Атомтех МКС-1315 АТ» по линии равновесного дочернего гамма-излучающего изотопа висмута - ^{214}Bi ($E = 609$ кэВ). Химический состав воды, включая концентрации урана и тория, определяли на масс-спектрометре NexION 350 (Perkin Elmer, США) без предварительной пробоподготовки. Для определения активности ^{226}Ra его предварительно концентрировали из 5-литровых проб воды на сорбенте Т-5 в динамическом режиме, после чего проводили селективную сорбцию на тонкослойном сорбенте $\text{MnO}_2\text{-ПЭ}$ с последующим измерением на альфа-спектрометре Мультирад-АС.

Было определено, что только в 7 родниках вода полностью удовлетворяла требованиям санитарных норм по содержанию химических и радиоактивных поллютантов. В 17 случаях вода не соответствовала требованиям норм по химическому фактору, в 4 случаях – по радиационному фактору, а в 3 случаях – одновременно по химическому и радиационному факторам. Из природных радионуклидов превышение уровня вмешательства было обнаружено только по ^{222}Rn , при этом максимальная удельная активность радона составила 161 Бк/л (родник Павловский). В то же время превышения уровня вмешательства по урану и торью зафиксировано не было: максимальные удельные активности ^{238}U и ^{232}Th составили соответственно 0,124 Бк/л (0,041 от уровня вмешательства) и 0,005 Бк/л (0,008 от уровня вмешательства). Детальный анализ содержания природных радионуклидов показал отсутствие корреляций между удельными активностями радона, урана и тория в родниковых водах.

Для семи родников с превышением уровня вмешательства по ^{222}Rn был осуществлен мониторинг колебаний активности радона. Было установлено, что сезонные колебания удельной активности радона, как правило, находились в пределах 20 – 30%, при этом только в одном из родников в зимний период удельная активность радона устойчиво падала до значений менее уровня вмешательства. Также в данных родниках были определены удельные активности ^{226}Ra , которые оказались заметно ниже уровня вмешательства. Максимальная удельная активность ^{226}Ra составляла 0,7 мБк/л (0,0014 от уровня вмешательства).

Несоответствие родниковых вод санитарным нормам по химическому фактору в подавляющем большинстве случаев (18 родников из 31) было связано с превышением ПДК по железу. Кроме того, в трех случаях было выявлено превышение ПДК по марганцу, а в четырех случаях – по барии. При этом в роднике Европа-Азия (Екатеринбург) было отмечено почти 9-кратное превышение ПДК по барии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660055.





**Исследование термической устойчивости азотнокислых растворов
ацетогидроксамовой кислоты и карбогидразида, используемые при переработке
ОЯТ**

^{1,2}Объедков А.С., ¹Белова М.М., ²Калистратова В.В.

Студент, 3 курс специалитета

*¹Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
факультет Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий-ИФХ,
Москва, Россия*

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

E-mail: Arseniyobedkov@yandex.ru

В настоящее время на предприятиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ) применяются азотнокислые растворы восстановителей на стадиях регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и упаривании отходов. Условия проведения данных операций различаются по температуре, времени, мощности дозы излучения радионуклидов, концентрации азотной кислоты и восстановителя. В связи с этим их относят к числу опасных операций, для которых необходимо проводить оценку их пожароопасных характеристик.

Цель данной работы: получение информации о термической устойчивости азотнокислых растворов восстановителей различного состава при нагреве образцов до 250°C. Исследование проводилось методом ДСК со скоростью нагрева 2 и 5 К в минуту. В работе изучали следующие восстановители: ацетогидроксамовая кислота (АГК), карбогидразид (КГ), гидразин гидрат (ГГ) и их смеси. Концентрация азотной кислоты в растворах составляла 0.8, 1.6 и 3.2 моль/л. Исследование смесей проводили в стальных герметизируемых тиглях. Объем аликвоты - 10мкл.

Линейных нагрев раствора АГК в азотной кислоте показал, что при увеличении концентрации азотной кислоты уменьшается температура начала экзотермического эффекта, а удельный тепловой эффект реакции возрастает с 36 Дж/г до 99.7 Дж/г. Аналогичный эксперимент был проведен для азотнокислых растворов КГ. Установлено, что для данного восстановителя также характерно закономерное уменьшение температуры начала экзотермического эффекта. Однако суммарный тепловой эффект увеличивается намного стремительнее: с 27 Дж/г до 327 Дж/г. Для определения термической устойчивости смесей восстановителей были выбраны следующие составы: АГК с ГГ и КГ с ГГ. При достижении концентрации азотной кислоты 3.2 моль/л значение суммарного теплового эффекта для смеси КГ с ГГ составляет 490 Дж/г, а для АГК с ГГ не превышает 300 Дж/г.

В результате работы установлено, что для двухкомпонентных азотнокислых растворов восстановителей характерно снижение температуры начала экзотермической реакции и увеличение значения суммарного теплового эффекта. При низких концентрациях азотной кислоты смесь КГ с ГГ характеризуется большей термической стабильностью по сравнению со смесью АГК с ГГ, однако при увеличении концентрации азотной кислоты показатели стабильности резко ухудшаются.





Изучение закономерностей осаждения тонких сорбционно-активных пленок диоксида марганца на различных полимерных носителях

Оглезнева В.Ю., Семеничев В.С., Титова С.М.

Студент, 1 курс магистратуры

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Физико-технологический институт, г. Екатеринбург, Россия

e-mail: hootea@mail.ru

Диоксид марганца (MnO_2) используется в качестве сорбционного материала для выделения из водных сред широкого спектра веществ, таких как мышьяк, кадмий, свинец и хром, а также радиоизотопы урана, кобальта, стронция, свинец и радий. Использование диоксида марганца в чистом виде в качестве сорбента затруднительно, т.к. он образует мелкие труднофильтруемые осадки. Поэтому его используют в виде композитных сорбентов, где слой диоксида марганца нанесен на различные носители. Преимущество плоских полимерных носителей заключается в возможности непосредственного измерения альфа-спектра радия на сорбенте после сорбции. Целью данной работы было исследование возможности осаждения тонкого слоя диоксида марганца на поверхность различных плоских полимерных носителей. В качестве носителей были использованы наиболее распространенные плоские материалы – полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), триацетатцеллюлоза (ТАЦ), биаксиально-ориентированная полипропиленовая пленка (БОПП). Пленки выдерживали в кислом растворе перманганата калия, отмывали и определяли содержание марганца. Показано, что толщина слоя MnO_2 практически линейно зависела от времени обработки пленок, а по скорости осаждения MnO_2 на поверхности носителя данные материалы располагаются в ряд: ТАЦ >> ПЭ > БОПП > ПЭТФ ≈ ПП.

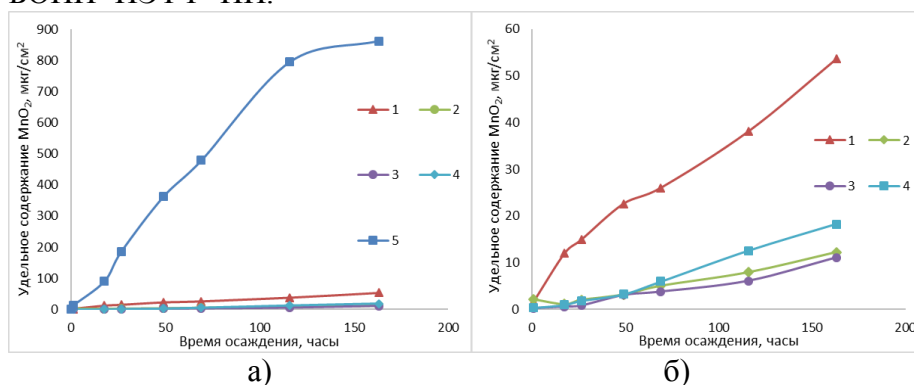


Рис.1. Зависимости содержания диоксида марганца на поверхности различных полимерных носителей от времени обработки в растворе перманганата калия: а) все пленки, б) все пленки, за исключением ТАЦ. 1-ПЭ, 2-ПЭТФ, 3-ПП, 4-БОПП, 5-ТАЦ.

По результатам линейной обработки зависимостей были определены скорости осаждения диоксида марганца, составившие от $1,55 \pm 0,26$ $\mu\text{кг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ для ПП до 166 ± 11 $\mu\text{кг}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ для ТАЦ. Показано, что высокая скорость осаждения диоксида марганца на поверхности ТАЦ по сравнению с другими полимерными носителями, наиболее вероятно, обусловлена макропористой текстурой поверхности ТАЦ. По результатам микроскопии образцов было показано, что при удельном содержании диоксида марганца порядка $150\text{--}300$ $\mu\text{кг}/\text{см}^2$, достигаемом за 1-2 суток обработки ТАЦ в растворе перманганата, образуется сплошной равномерный сорбционно-активный слой, а при большем времени выдержки увеличение средней толщины слоя происходило за счет разрастания отдельных кристаллитов уже на поверхности сплошного слоя MnO_2 , приводя к существенной неоднородности сорбционно-активной поверхности, а также к устойчивой деформации пленки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00931.



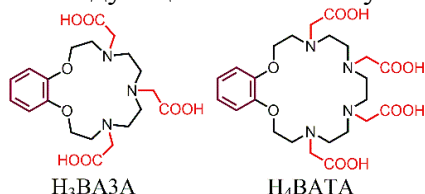
Новые эффективные хелаторы для терапевтических радионуклидов**Пашанова А.В.,^{1,2} Зубенко А.Д.,¹ Матазова Е.В.,³ Егорова Б.В.³**

Студент, 4 курс специалитета

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, Россия²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, РоссияE-mail: 1404an99@mail.ru

В последние десятилетия создание фармацевтических препаратов путем мечения биомолекул радиоактивными ионами металлов приобретает все большую актуальность. Самым надежным методом связывания катиона металла с биомолекулой является использование бифункционального хелатора. Применяющиеся в настоящее время хелаторы DOTA и DTPA имеют ряд недостатков. Комплексы DOTA стабильны *in vitro* и *in vivo*, но кинетика связывания радионуклидов медленная, и только повышенные температуры способствуют комплексообразованию. DTPA мгновенно связывает катионы при комнатной температуре, однако образующиеся комплексы неустойчивы [1]. В связи с этим, целью данной работы является разработка новых хелаторов с оптимальными свойствами для их применения в радиофармацевтике. Нами были предложены комплексоны на основе бензоазакраун-эфиров, содержащих дополнительные хелатирующие группы.

В результате исследования комплексообразования синтезированных соединений с катионами Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} и Bi^{3+} методом потенциометрического титрования были получены следующие константы устойчивости комплексов:



Лиганд	lgK				
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Sc^{3+}	Y^{3+}	Bi^{3+}
H ₃ BA3A	18,4	14,0	14,2	11,4	26,9
H ₄ BATA	23,9	22,3	21,17	17,4	32,5

Выявлено, что наиболее прочный комплекс образует H₄BATA с Bi^{3+} . Для него была проведена серия исследований для определения возможности применения как компонента радиофармпрепаратов с $^{213,212}\text{Bi}$. Установлено, что 97–99% катиона связывается менее чем за минуту при комнатной температуре, что свидетельствует о высокой скорости комплексообразования.

В исследованиях меченых соединений *in vitro* установлено, что радионуклид практически не высвобождается в присутствии избытка конкурирующих анионов, а также не происходит перехелатирование Bi^{3+} сывороточными белками из комплекса BATA· Bi^{3+} . Показано, что в условиях *in vivo* комплекс BATA· Bi^{3+} является наиболее стабильным, демонстрирует эффективное выведение и отсутствие диссоциации комплекса.

Таким образом, H₄BATA является идеальным хелатором для Bi^{3+} . Функционализация бензольного ядра открывает возможность получения конъюгатов с биомолекулами и создания на их основе терапевтических радиофармпрепаратов, содержащих короткоживущие изотопы висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10035).

Литература

1. E. V. Matazova, B. V. Egorova, E. A. Konopkina et al. Benzoazacrown compound: highly effective chelator for therapeutic Bismuth radioisotopes // *Med. Chem. Commun.*, 2019, №10, p. 1641-1645.



Влияние фракционного состава гиалуроновой кислоты на её адсорбцию на поверхности наноалмазов с разным дзета-потенциалом

Петрова В.И., Синолиц А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: vlntn.ptrv@gmail.com, mighty-mouser@yandex.ru

Детонационные наноалмазы (ДНА) являются потенциальной платформой для целевой доставки лекарственных препаратов. Развитая поверхность наноалмазов позволяет получать адсорбционные комплексы с различными лекарственными препаратами. В данной работе получены адсорбционные комплексы наноалмазов с антисептиком широкого круга действия – мирамистином – и гиалуроновой кислотой. В данном случае гиалуроновая кислота используется как биосовместимое покрытие.

Для определения количества лекарства и гиалуроновой кислоты на поверхности наноалмаза использовали меченные тритием вещества, которые получали с помощью метода термической активации трития. После очистки от лабильной метки и побочных продуктов реакции удельная радиоактивность мирамистина и гиалуроновой кислоты составила 5.5 и 0.12 Ки/г соответственно.

Гиалуроновую кислоту (200 кДа, Lifecore) использовали как в исходном виде, так и дополнительно фракционировали, отделяя фракции менее 100 кДа. В данной работе использовали наноалмазы компании PlasmaChem (Германия) в виде порошка (DND), из которого готовили суспензии, а также суспензию, поставленную компанией (SDND). Наноалмазы в водной суспензии, приготовленной из порошка, обладали положительным электрокинетическим потенциалом, в то время как в промышленно приготовленной суспензии – отрицательным. Наноалмазы были предварительно охарактеризованы по их удельной поверхности, морфологии и функциональному составу поверхности.

Адсорбцию гиалуроновой кислоты на наноалмазах изучали до концентрации 1 г/л. Показано, что на положительно заряженных наноалмазах, а также на наноалмазах с предварительно адсорбированным мирамистином зависимость количества необратимо связанной с поверхностью наноалмаза гиалуроновой кислоты от её равновесной концентрации в суспензии имеет вид изотермы Ленгмюра. Для сравнения адсорбционной способности наноалмазов по отношению к гиалуроновой кислоте использовали параметры уравнения Ленгмюра: Γ_{\max} – предельное значение адсорбции, A – константа адсорбции. Результаты представлены в таблице.

Таблица. Параметры «необратимой» адсорбции гиалуроновой кислоты на наноалмазах

наноалмаз	Γ_{\max} , мг/г	A , л/г	коэффициент корреляции r
DND	237	10.1	0.996
DND-мирамистин	786	1.5	0.981
SDND	17	0.49	0.999
SDND-мирамистин	118	3.4	0.835

Показано, что для гиалуроновой кислоты, обеднённой фракциями менее 100 кДа, в исследуемом диапазоне концентраций адсорбция ниже, чем для исходной. Наблюдался практически линейный рост количества адсорбированного вещества, что затрудняет определение предельной величины адсорбции. В докладе обсуждаются особенности адсорбции гиалуроновой кислоты на наноалмазах, а также образование комплексов наноалмаз-мирамистин-гиалуроновая кислота, в том числе их устойчивость в модельных биологических жидкостях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90151.





**Определение констант устойчивости и стехиометрии комплексов лантаноидов с
дифосфиноилзамещенным бипиридилем**

Пономаренко Е.Е., Сумянова Ц.Б.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: e.e.ponomar@gmail.com

N,O-донорные гетероциклические соединения - перспективные экстрагенты для разделения ионов f-элементов, а их комплексы обладают специфическими фотофизическими свойствами, позволяющими применять их в радиотехнике и медицине.

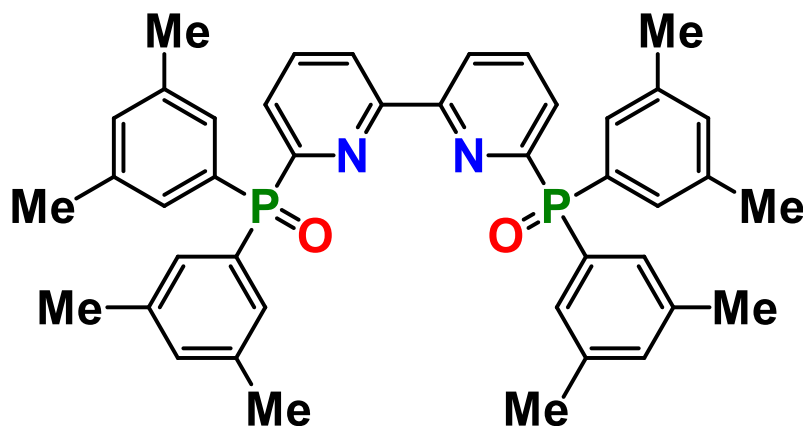


Рисунок 1. Структура лиганда (6,6'-бис(3,5-диметилдифенилфосфиноил)-2,2'-бипиридина

Планируется определение констант устойчивости комплексов 6,6'-бис(3,5-диметилдифенилфосфиноил)-2,2'-бипиридина с нитратами лантаноидов методом спектрофотометрии и исследование стехиометрии комплексов с помощью метода изомольных серий. Предположительно для всех исследуемых комплексов в растворе будет образовываться одна комплексная частица с соотношением металл-лиганд 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№16-13-10451).



Структура спектров РФЭС эпитаксиальной пленки диоксида тория

Путков А.Е.

Аспирант, 3 курс

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

E-mail: andrei.putkov@mail.ru

С целью уточнения характеристик сложной структуры в спектрах РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) валентных и остовных электронов были получены прецизионные спектры эпитаксиальной пленки ThO_2 (001) на Si (100) в диапазоне энергий связи электронов от 0 до 1250 эВ и проведены расчёты полностью релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ) фрагментов кристаллической решетки ThO_2 , кластеров (ThO_8 , $\text{Th}_{13}\text{O}_{56}$ и $\text{Th}_{63}\text{O}_{216}$). Результаты расчётов необходимы для расшифровки сложной структуры валентных электронов от 0 до 50 эВ и установления корреляции характеристик такого спектра с особенностями и характером химической связи в ThO_2 . Структура спектра Th5p-электронов необходима для сравнения с результатами ее расчёта, которые планируется провести в дальнейшем с учетом влияния на структуру динамического эффекта и др. Полученные спектры в основном согласуются со спектром порошка ThO_2 [1] и диоксида тория, образовавшегося на поверхности металла [2]. При расшифровке сложной структуры в спектре валентных электронов использовались результаты расчёта «минимального» кластера ThO_8 , поскольку на основании результатов расчётов кластеров ThO_8 , $\text{Th}_{13}\text{O}_{56}$ и $\text{Th}_{63}\text{O}_{216}$ установлено, что с увеличением их размера происходит превращение дискретных уровней в зонную структуру. Подтверждено, что сложная структура в спектре валентных электронов возникает в основном из-за образования внешних (ВМО) и внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО). В первой области спектра (от 0 до ~15 эВ) наблюдается структура, связанная с электронами ВМО, которые в основном образованы из Th 5f, 6d, 7s, 7p и O 2p АО соседних атомов. Во второй области спектра (от ~15 до ~35 эВ) наблюдается структура, обусловленная электронами ВВМО, которая возникает из-за сильного перекрытия Th 6p и O 2s АО ближайших атомов. Предполагается, что структура Th 5s-электронов в большой степени обусловлена динамическим эффектом, в результате чего она так усложнена, что ее даже не удастся наблюдать в спектре. Отметим, что линия An5s-электронов не наблюдается в спектрах и других диоксидов AnO_2 (An=Th-Cf) [2].

В результате, уточнены характеристики сложной структуры в спектрах РФЭС валентных и остовных электронов. Проанализированы параметры сложной структуры валентных электронов от 0 до 50 эВ и подтверждена корреляция параметров такого спектра с особенностями и характером химической связи в ThO_2 . В результате оценки ковалентного вклада в химическую связь в приближении заселенностей по Малликену найдено, что электроны ВВМО на 45% (ThO_8) и на 24% ($\text{Th}_{63}\text{O}_{216}$) ослабляют связь в ThO_2 . Впервые получен корректный спектр Th5p-электронов ThO_2 , структура которого в большой степени обусловлена динамическим эффектом. Предполагается, что линия Th5s-электронов не наблюдается в спектре из-за возникновения сложной структуры, в основном, связанной с динамическим эффектом. Показано, что независимо от способа приготовления образцов на поверхности образуется устойчивая (самоорганизующаяся) фаза ThO_2 с решеткой типа CaF_2 .

Литература

1. Тетерин Ю.А., Баев А.С., Гагарин С.Г., Климов В.Д. // Структура рентгеноэлектронных спектров соединений тория // Радиохимия. 1985, Т.27, №1, С.3-13.
2. Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R. X-ray photoelectron-spectroscopy study of oxides of the transuranium elements Np, Pu, Am, Cm, Bk, and Cf // Phys. Rev. B. 1977, V.15, №6. p.2929-2942.



Оценка коэффициентов диффузии альфа-излучателей в тонкослойном сорбенте путем математической обработки альфа-спектра

Рябухина В.Г., Семенищев В.С., Куляшова Е.Н., Филинкова В.К., Оглезнева В.Ю.

Аспирант

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Физико-технологический институт, г. Екатеринбург, Россия

e-mail: viktor.riabukhina@urfu.ru

Изучение процессов сорбции и диффузии радионуклидов являются важными задачами современной радиохимии. При этом, изучение именно диффузии в твердых телах является наиболее сложной задачей, для решения которой еще с середины XX века применяется метод радиоактивных индикаторов. В данной работе предложен метод прямого определения коэффициентов диффузии альфа-излучателей в плоских сорбентах, основанный на том, что альфа-частицы имеют линейную траекторию движения в веществе, а качество альфа-спектра обусловлено толщиной источника. Следовательно, зная линейные потери энергии альфа-частицы можно определить глубину, с которой была испущена альфа-частица. Таким образом, альфа-спектр дает представление о линейном распределении изотопа по толщине слоя. В качестве объекта исследования рассмотрены альфа-спектры тонкослойного сорбента MnO_2 -ТАЦ (диоксид марганца на триацетатцеллюлозе) после сорбции микроколичеств ^{210}Po , ^{223}Ra , ^{233}U и ^{230}Th . Было рассчитано, что средние потери энергии альфа-частиц в слое диоксида марганца находятся в пределах 240 – 300 кэВ/мкм. Изучаемый в работе вариант с тонким плоским источником альфа-излучателя, диффундирующего вглубь сорбента по всей предоставленной площади, удовлетворительно описывается одномерным приближением: $C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})$. При этом такую зависимость можно представить в виде линейной функции в полулогарифмических координатах “ $\ln C - x^2$ ”, а коэффициент диффузии можно найти по углу наклона прямой. На рис. 1 представлен пример линейаризации альфа-спектра сорбента MnO_2 -ТАЦ после сорбции ^{233}U из раствора с pH = 5 в течение 7 суток.

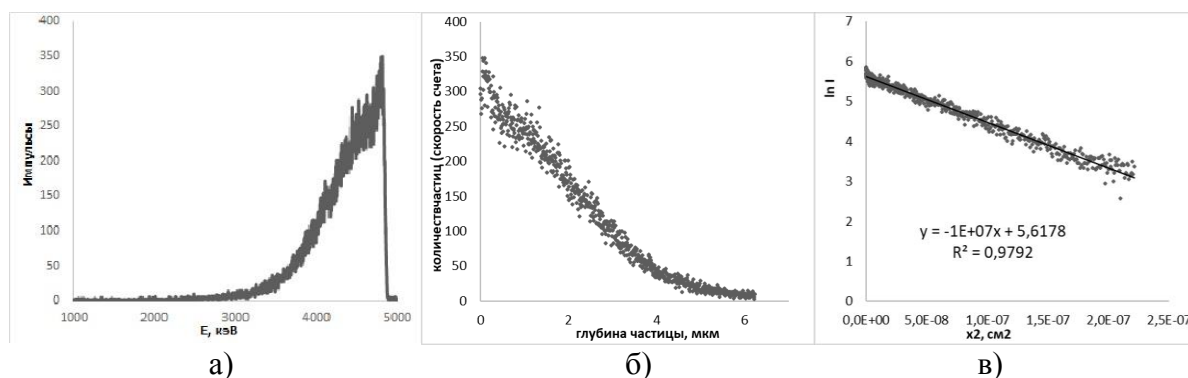


Рис.1. Альфа-спектр сорбента MnO_2 -ТАЦ после сорбции урана-233 из раствора с pH = 5 в течение 7 суток (а) и последовательная обработка и линейаризация спектра (б, в)

По результатам линейаризации альфа-спектров и обработки полученных линейных зависимостей методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты диффузии различных альфа-излучателей: ^{210}Po – $1,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$, ^{223}Ra – $2,8 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, ^{233}U – $3,6 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, ^{230}Th – $2,2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$. Полученные величины существенно превосходят оценочные значения коэффициентов самодиффузии металлов в кристаллических оксидах $(U, Th, Pu)O_2$ при комнатной температуре ($\sim 10^{-30} \text{ м}^2/\text{с}$), что типично для диффузии в твердых телах и скорее соответствуют зернограничной диффузии в плёнке MnO_2 , на что также указывает морфология поверхности плёнки, представляющей собой зернистую структуру частиц расмделлита, разделённых межзёренными границами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00931.



Модернизация автоматизированного выпарного стенда с целью оценки масштабирования процесса упаривания высокоактивного рафината
Сатишур Н.В.

Стажёр

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: satishurn@khlopin.ru

Упаривание высокоактивных отходов (ВАО) при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является одной из заключительных операций по обращению с ВАО. При создании опытно – демонстрационного центра (ОДЦ) был применён инновационный, ранее не используемый в мировой радиохимической практике способ упаривания ВАО в плёночном выпарном аппарате с ниспадающей плёнкой.

При проведении испытаний пленочного аппарата на полномасштабном стенде в АО «СвердНИИхиммаш» с расчётной производительностью 100 и 250 т ОЯТ/год, был предложен и отработан режим упаривания с последующим разбавлением упаренного раствора в кубовой части сепаратора, позволяющий увеличить кратность упаривания. В ходе экспериментов были сделаны предположения о необходимости нагрева разбавляющей воды до температуры, на 10 °С ниже температуры кипения раствора.

Для более полной имитации протекающих процессов на полномасштабном оборудовании и повторения результатов полученных в рамках предыдущих испытаний была реализована масштабная модернизация лабораторного выпарного стенда АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» в ходе которой установлен подогреватель разбавителя и осуществлена термоизоляция линии подачи разбавителя, во избежание охлаждения парового потока упаренного кубового раствора, осуществлено термостатирование ёмкости кубового раствора, реализован контроль потока дистиллята и осуществлён обогрев гидрозатвора.

Для увеличения повторяемости результатов к пленочному выпарному аппарату были применены принципы, заложенные в интеллектуальной автоматизированной системе [1].

Для более точного определения граничных степеней упаривания при реализации режима была внедрена автоматизированная система контроля, которая позволила увеличить точность сведения материальных балансов (до 97% по массам) [2].

В ходе проведения работ была продемонстрирована необходимость подогрева разбавителя и термостатирования кубовой части сепаратора, повторены полученные на полномасштабном оборудовании в АО «СвердНИИхиммаш» результаты. Показано что благодаря применению упаривания с последующим разбавлением можно увеличить кратность концентрирования с 5 до 6 без осадкообразования.

Литература

1. Пат. 2687916 Российская Федерация, МПК В 01 D 1/0082. Автоматизированный лабораторный выпарной стенд [Текст]/ Н.Д. Голецкий, Б.Я. Зильберман; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Радиевый институт им. В.Г. Хлопина" - № 2018118123; заявл. 01.11.2017; опубл. 16.05.2019 – 2 с.
2. «Система информационного обеспечения технологических лабораторных стендов для испытания узлов переработки отработавшего ядерного топлива АЭС» Голецкий Н. Д., Гофман Ф. Э., Дедов Н. А., Зильберман Б. Я., Кудинов А. С., Николаев А. Ю. журнал Датчики и системы выпуск 7-8 2019г. стр. 28-34.



Синтез и термическое разложение $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$

Сахоненкова А.П.

Аспирант, 1 курс

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,

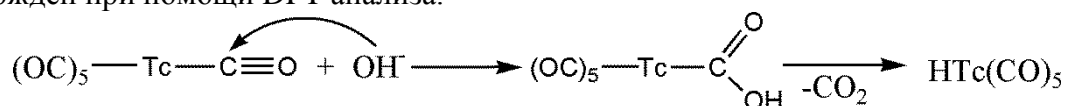
Санкт-Петербург, Россия

Младший научный сотрудник

E-mail: annash000@gmail.com

Пентакарбонил гидрид технеция (I), $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$, был впервые получен в 1962 году группой профессора Хилемана посредством восстановления декакарбонила технеция амальгамой натрия с последующим взаимодействием с фосфорной кислотой [1]. Нами был разработан более удобный метод синтеза гидрида пентакарбонила технеция (I), основанный на аналогично реакции получения $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ [2], который заключается в восстановлении $^{99}\text{TcBr}(\text{CO})_5$ в присутствии цинка и фосфорной кислоты. Продукт охарактеризован методами ИК-спектроскопии, при сравнении с данными DFT анализа, а также хромато-масспектрометрически.

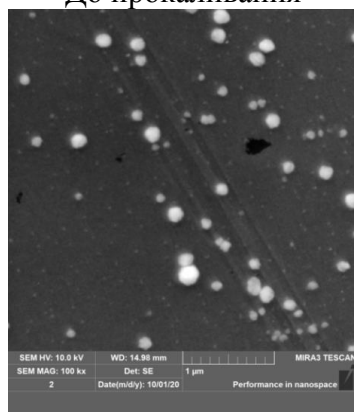
Также нами был найден путь синтеза $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$, который не требует введения в реакцию восстанавливающих агентов. Гидрид пентакарбонил технеция образуется в результате гидролиза перхлората гексакарбонила технеция в щелочной среде. При этом в качестве восстановителя выступает карбонильный лиганд, образующий катион гексакарбонила технеция. Строение продуктов реакции было доказано по средствам ИК-спектроскопии в газовой фазе и в растворе гексана. Предполагаемый путь реакции был подтвержден при помощи DFT анализа.



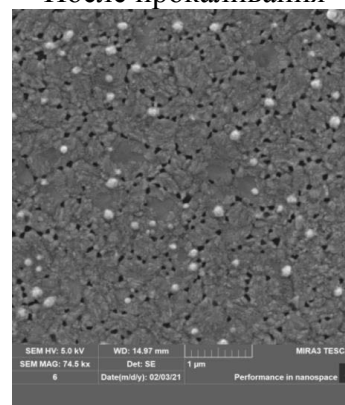
Исследовано термическое разложение $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$. В присутствии воздуха гидрид пентакарбонил технеция разлагается с образованием $^{99}\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ уже при 80°C . При 350°C $^{99}\text{TcH}(\text{CO})_5$ в инертной атмосфере разлагается с образованием металлического технеция-99, что позволило применить это соединение для получения необрастающего антикоррозионного покрытия методом МОСVD (metal organic chemical vapor deposition). Покрытие металлического технеция-99 было получено на кварцевой подложке в токе аргона с последующим высокотемпературным отжигом при температуре 800°C в вакууме 10^{-3} – 10^{-4} Па. Покрытие было исследовано методами силовой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и атомно-абсорбционного анализа.

Электронное изображение поверхности образца металлического технеция-99

До прокаливания



После прокаливания



Литература

1. Hileman, J.C. Huggins, D.K. Kaesz, H.D. Derivatives of technetium carbonyl. Synthesis and properties of the carbonyl halides and the pentacarbonyl hydride // *Inorg. Chem.*, 1962, № 4, p. 933-938
2. Urbancic, A.M. Sharpley, J.R. Pentacarbonylhydridrhenium // *Inorg. Synth.*, 1990, №28, p. 165-168



Отработка условий подготовки высокоактивного рафината от схемы фракционирования ОЯТ АЭС с использованием 45 % ТБФ в легком углеводородном разбавителе для последующего остекловывания

Сбитнева В.В.

Стажер

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sbitneva@khlopin.ru

Актуальной задачей, стоящей перед современной радиохимической промышленностью, является сокращение образующихся РАО при переработке ОЯТ. Для строящегося в настоящее время второго пускового комплекса ОДЦ, была предложена модернизация экстракционной технологии переработки ОЯТ путём внедрения в производство перспективной схемы фракционирования, совмещенной с первым экстракционным циклом и использованием единого экстрагента на основе 45 % ТБФ в лёгком углеводородном разбавителе [1]. При реализации данной схемы в исходный раствор фракционирования, для более полной экстракции ТПЭ и РЗЭ, вводится высаливатель Fe(III) с концентрацией до 1 моль/л, что значительно увеличивает объёмы стекловидных матриц при иммобилизации получаемых ВАО. Для сокращения данных объёмов, была проведена работа по извлечению высаливателя из образующихся ВАО.

В работе [2] было показано, что Fe(III) образует с ДБФК труднорастворимые осадки. Для отработки технологии удаления железа из получаемого высокоактивного рафината фракционирования в рамках данной работы был рассмотрен способ осаждения Fe(III) с ДБФК.

Было подобрано соотношение Fe : ДБФК, позволяющее удалить из раствора более 99 % Fe(III). Найдены условия для отмывки осадка от захваченных им продуктов деления. Изучен состав осадков и рассмотрена возможность рециркуляции реагентов (Fe(III) и ДБФК).

На основе полученных данных было проведено осаждение железа из модельного высокоактивного рафината и подготовлены рекомендации для проведения экспериментальной проверки на реальных высокоактивных растворах.

Литература

1. Пат. RU2709826C1 Российская Федерация, МПК G21F 9 / 04. Способ переработки высокоактивных отходов с фракционированием радионуклидов / А. В. Хаперская, И. А. Меркулов, И. Н. Сеелев, и др.; заявитель и патентообладатель РФ Гос. корп. «Росатом», Фед. гос. унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» - № 2019104513; заявл. 18.02.2019 ; опубл. 23.12.2019, Бюл. № 36.

2. Separation of Precipitate-forming Elements during High Level Waste Treatment Using Acidic Zirconium Salt of Dibutyl Phosphoric Acid / В. Ya. Ziberman, Y. S. Fedorov // Nucl. Scien. and Technol. – 2007. Vol. 44, no. 3. – pp. 423-430.



**Выделение и определение технеция-99 из морской и пресной воды****Сибирцев А.М., Рожкова А.К.***Студент, 2 курс специалитета**¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: sibircev01@gmail.com*

Технеций – 43й элемент периодической таблицы, среди всех известных изотопов от ^{85}Tc до ^{117}Tc не существует ни одного стабильного. ^{99}Tc является низкоэнергетическим бета излучателем ($E_{\max} = 294$ кэВ) с периодом полураспада 211 тысяч лет.

Основным источником технеция в природе является переработка радиоактивных отходов и испытания ядерного оружия. Технеций может существовать в степенях окисления: Tc^{+2} , Tc^{+4} , Tc^{+5} , Tc^{+6} и Tc^{+7} , среди которых наиболее устойчивыми является Tc^{+7} , встречающийся в виде пертехнетата TcO_4^- , и Tc^{+4} , встречающийся в виде гидратированного оксида $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Пертехнетат может существовать в широких диапазонах pH и накапливаться в растениях и живых тканях, поэтому определение содержания технеция в природных водах имеет важное значение с точки зрения радиозэкологии [1]. Целью настоящей работы являлся анализ существующих методов концентрирования, выделения и определения технеция в морской и пресной воде.

В эксперименте использовались модельные растворы морской (500 мл) и пресной (500 мл) воды с ионной силой 0,68М и $2,293 \cdot 10^{-3}$ М соответственно. Для определения химического выхода, в анализируемые растворы добавлялась метка ^{99}Tc в виде NH_4TcO_4 с активностью 25 Бк. О содержании технеция судили по его активности, измеряемой методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810TR). Перед проведением эксперимента была построена кривая химического гашения ^{99}Tc , в качестве гасителя использовался тетрахлорметан. Спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения SpectraDec.

Для концентрирования технеция традиционно используют метод соосаждения с $\text{Fe}(\text{OH})_2$, с последующим выделением методом анионообменной (I) или экстракционной хроматографии (II). В методике I в качестве восстановителя и источника железа используется $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В дальнейшем технеций переводят в высшую степень окисления, отделяют $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и выделяют из аммиачного раствора методом анионообменной хроматографии с использованием смолы Dowex1×8-200 [2]. В методике II в качестве восстановителя используется метабисульфит калия, после отделения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, технеций выделяют из раствора в среде 0,1М HNO_3 методом экстракционной хроматографии с использованием смолы TEVA [3].

Для методики I получены следующие результаты: из модельных растворов морской и пресной воды объемом 500 мл удалось выделить технеций с выходом 91% и 96% соответственно. Методика II дала удовлетворительные результаты только для морской воды: из модельного раствора объемом 500 мл удалось выделить технеций с выходом 12%. Методика I показывает лучшие результаты для морской и пресной воды, для определения технеция в больших объемах природных вод она также является более предпочтительной чем методика II.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ 21-43-00025

Литература

1. Shi K., Hou X., Roos P., Wu W.. Determination of technetium-99 in environmental samples: A review // *Analytica Chimica Acta*. 2012, № 709. p. 1-20.
2. Алиев Р.А., Калмыков С.Н., Хрестенко Р.В., Тананаев И.Г., Определение ^{99}Tc в загрязнённых природных водах // *Вопросы радиационной безопасности*. 2007, №3, стр. 10-16.
3. Shi K., Qiao J., Wu W., Roos P., Hou X. Rapid Determination of Technetium-99 in Large Volume Seawater Samples Using Sequential Injection Extraction Chromatographic Separation and ICP-MS Measurement // *Analytical chemistry*. 2012, № 84, p 6783-6789.





Распределение естественных радионуклидов в компонентах экосистем на примере горной Адыгеи

Сидорина У.А.¹, Ведущенко К.В.¹, Бураева Е.А.²

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Южный федеральный университет, физический факультет, г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: ulianasidorina72@gmail.com

Анализ данных по содержанию естественных радионуклидов (ЕРН) ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th , является одним из основных способов контроля радиационной обстановки отдельных участков местности, так как данные радионуклиды являются дозообразующими и на природных территориях, наряду с радоном формируют гамма-фон на открытой местности.

Республика Адыгея – район, с большим разнообразием почв, пород, растительного покрова, в том числе и с повышенным содержанием ^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th . Работа посвящена изучению распределения ЕРН в различных компонентах экосистем на территории Майкопского района, отобранных в экспедициях 2017-2018 годов. Образцы отбирались на участках вдоль трассы Майкоп-Гузерибль на выходах (обнажениях) различных пород. Удельную активность радионуклидов в образцах пород и растений определяли гамма-спектрометрическим методом на сцинтилляционном спектрометре «Прогресс-гамма». Методики отбора и подготовки проб использовались стандартные. Перед отбором проб измеряли мощность эквивалентной дозы гамма-излучения (МЭД, мкЗв/ч) дозиметрами-радиометрами ДРБП-03 и СРП-88н.

Фоновая МЭД вдоль трассы Майкоп-Гузерибль составляет 0,10-0,17 мкЗв/ч, вариации МЭД от выходов пород на расстоянии 2-3 см значительно шире – 0,10-0,40 мкЗв/ч. Содержание ЕРН в образцах гранитоидов довольно высокое, эффективная активность (НРБ-99/2009) изменяется в пределах 250-370 Бк/кг, за исключением выветрелых пород.

В Камнеломке (лат. *Saxifraga*) ^{226}Ra фиксируется только в корнях, а ^{232}Th и ^{40}K еще и в стеблях и соцветиях. Можно предположить, что это связано с тем, что слабоподвижный радий неравномерно распределен в различных участках биосферы. Накопление радия в органах и тканях растений зависит от вида растения и условий его произрастания. Как правило, в корнях и листьях травянистых растений радия больше, чем в стеблях и органах размножения [1]. В растительном организме калий находится преимущественно в виде ионов, рыхло связанных с протоплазмой. Главная физиологическая функция калия заключается в способности повышать обводненность протоплазмы и увеличивать ее водоудерживающую силу [2]. Торий – достаточно слабоподвижен и его накопление растительностью может быть обусловлено механическим загрязнением органов растений.

Исследования по оценке накопления и переноса радионуклидов в различных компонентах экосистем необходимы и для расчётов дозовых нагрузок на территориях с природными и искусственными источниками ионизирующих излучений, а также для выявления растений-индикаторов, характерных для данной местности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности Тнаучный проект № 0852-2020-0032) / (БА30110/20-3-07ИФ).

Литература

1. Вернадский В. И., О концентрации радия растительными организмами, «Докл. АН СССР. Сер. А», 1930, № 20; Радиоэкологические исследования в природных биогеоценозах, М., 1972.
2. Ильин В. Б. Элементный химический состав растений В. Б. Ильин. - Новосибирск: Наука, 1985. - 130 с.



**Адсорбция меченного тритием мирамистина на коллагеновых матрицах****Синолиц М.А.***Аспирант, 3 год обучения**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: Dmt1379@mail.ru*

Разработка эффективных способов нанесения бислоиных покрытий из хитозана и гиалуроновой кислоты на коллагеновые матрицы является перспективным направлением исследований с целью получения биопротезов клапанов сердца с улучшенными характеристиками. Для придания покрытиям противомикробных свойств предлагается вводить в их состав антибиотики и антисептические вещества, которые будут оказывать свое действие при понижении pH среды в случае образования биопленки бактерий за счёт гидролиза гиалуроновой кислоты и эмиссии антимикробного агента из покрытия [1].

В данной работе рассмотрена возможность адсорбционного связывания мирамистина на коллагеновом матриксе с покрытиями из хитозана и без него. Нанесение хитозана на матрицы проводили из растворов в угольной кислоте под давлением (бифазная система вода/субкритический диоксид углерода). Для определения мирамистина в матрицах использовали меченный тритием препарат мирамистина, который получали с помощью метода термической активации трития и очищали от радиоактивных примесей с помощью ВЭЖХ [2].

Коллагеновые матрицы размером 1x1 см² выдерживали в растворе мирамистина с исходной концентрацией от 0,1 до 0,4 ммоль/л. Периодически проводили отбор раствора для определения его радиоактивности. Было показано, что радиоактивность раствора уменьшалась в течение первых суток и далее не изменялась. Из снижения концентрации раствора определяли количество мирамистина, адсорбированного на матрице. После достижения равновесной концентрации мирамистина в растворе матрицы извлекали, промывали в дистиллированной воде, высушивали на воздухе, определяли их массу и растворяли в 53%-ной HNO₃ при нагревании. Измеряли радиоактивность полученного раствора и рассчитывали количество мирамистина, прочно связанного с матрицей.

В результате были получены изотермы адсорбции мирамистина на исходном коллагеновом матриксе и коллагеновом матриксе с хитозановым покрытием. Значения адсорбции мирамистина, найденные из разности концентраций и из радиоактивности азотнокислого раствора после растворения матриц, оказались близкими по величине. Это означает, что мирамистин прочно связывается с матрицами и не переходит в раствор при промывке водой.

Полученные изотермы адсорбции обсчитали, используя уравнение Ленгмюра, и определили параметры адсорбции. Оказалось, что матрикс с нанесенным хитозаном хуже связывал мирамистин. Предельная величина адсорбции мирамистина для исходного матрикса составила 46 нмоль/мг, а для матрикса с хитозановым покрытием – 26 нмоль/мг.

Для определения применимости содержащих мирамистин матриксов проводится исследование десорбции мирамистина в условиях, моделирующих биологические среды и рост бактериальных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке (грант № РФФИ 20-03-00468).

Литература

1. Albright V., Zhuk I, Wang Y, Selin V, Van de Belt-Gritter B, Busscher H.J., Van der Mei H.C., Sukhishvili S.A. // Acta Biomaterialia. 2017. V. 61. P. 66–74.
2. Chernysheva M.G., Popov A.G., Tashlitsky V.N., Badun G.A. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. V. 565. P. 25-29.





Взаимодействие лизоцима и левофлоксацина по данным радиохимических и спектрофотометрических методов

Скребкова А.С.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: skrebkova.a@gmail.com

Взаимодействие функциональных белков с лекарствами - важный аспект химии, фармакологии и медицины. Исследование механизмов связывания лекарств с различными важными белками проясняет эффективность лекарства, а также его путь внутри организма: чем сильнее взаимодействие, тем дольше сохраняется лекарство внутри организма, и наоборот. Длительное присутствие лекарства в организме приводит к риску возникновения серьезных побочных эффектов, а более короткий период полувыведения влияет на эффективность препарата.

Лизоцим – фермент класса гидролаз, который содержится в живых организмах и проявляет активность в отношении грамположительных микроорганизмов, поэтому взаимодействие лизоцима с фторхинолоновым антибиотиком левофлоксацином вполне возможно. В работе исследовано взаимодействие между левофлоксацином и лизоцимом методом сцинтиллирующей фазы с помощью меченных тритием соединений, а также с использованием флуоресцентной спектроскопии и турбидиметрического метода.

Сопоставили поведение индивидуальных меченных тритием веществ и их смесей, в которых использовали только одно из компонентов с тритиевой меткой, в системе водный раствор – органическая жидкость. Водный раствор исследуемых веществ готовили в солевом фосфатном буфере (PBS), органическая жидкость представляла собой раствор 2,5-дифенилоксазола в п-ксилоле с концентрацией 8 г/л. Измерение скорости счета рассматриваемых систем на жидкостном сцинтилляционном спектрометре RackBeta 1215 позволило определить концентрацию меченых соединений в органической фазе и их адсорбцию на межфазной границе.

Показано, что добавка левофлоксацина приводила к снижению коэффициента распределения лизоцима на ~ 20 %. В то время как значение коэффициента распределения левофлоксацина между PBS и п-ксилолом в присутствии лизоцима увеличивалось незначительно. Адсорбция левофлоксацина на межфазной границе жидкость-жидкость линейно возрастала с увеличением концентрации. Добавка лизоцима не влияла на адсорбцию левофлоксацина в области низкой концентрации и снижала ее при высоких концентрациях лиганда. Отметим, что высокие концентрации левофлоксацина приводили к уменьшению адсорбции лизоцима, в то время как при низких концентрациях этот эффект отсутствовал.

Для выявления образования комплексов в объеме водной фазы провели изучение влияния левофлоксацина на флуоресценцию лизоцима. Наблюдаемое тушение флуоресценции лизоцима в присутствии левофлоксацина проанализировали с помощью уравнения Штерна-Фольмера, что позволило рассчитать константу взаимодействия и число центров связывания.

Определили влияние левофлоксацина на ферментативную активность лизоцима по отношению к *Micrococcus luteus*. Было показано, что левофлоксацин, в пределах погрешности эксперимента, не оказывает влияния на ферментативную активность лизоцима. Из результатов исследований можно сделать вывод, что происходит взаимодействие левофлоксацина с лизоцимом, особенности взаимодействия обсуждаются в докладе.





**Связывание f-элементов с органическими лигандами на основе фенантролина:
экстракционные свойства, TDDFT расчёты и XAS-анализ**

Смирнова А.А.^{1,2}

Аспирант 2 г.о.

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

²*European Synchrotron Radiation Facility, Гренобль, Франция
E-mail: smirnova.anastasia2304@gmail.com*

Экстракция является одним из основных способов промышленного разделения металлов в таких важных процессах как переработка отработавшего ядерного топлива или получение радионуклидов для нужд радиофармацевтики. Основной сложностью экстракционного разделения является схожесть электронных свойств f-элементов и близкие радиусы этих атомов. Объяснение фундаментальных причин различия в связывании металлов с органическими лигандами и объяснение закономерности экстракционных свойств является важной задачей для поиска новых эффективных лигандов и экстракционных систем.

В настоящей работе был исследован набор органических лигандов на основе фенантролина и комплексы соответствующих соединений с нитратом европия(III). С помощью синхротронного рентгеновского излучения были проведены следующие спектроскопические методы исследования: рентгеновское поглощение вблизи краевой структуры (XANES) на M_{4,5} краях атомов, а также на K-крае атомов азота органических лигандов, рентгеновское поглощение вблизи краевой структуры высокого разрешения (HERFD-XANES), а также измерена протяжённая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) на L₃ крае Eu.

Полученные спектроскопические данные были соотнесены с различными методами теоретических расчётов, реализованных в п.п. FEFF, FDMNES и с вычислениями на основе временно-зависимой теории функционала плотности (TDDFT), выполненными в п.п. ORCA.

На основе данных рентгеновской спектроскопии получены данные о степенях окисления и электронном состоянии атомов европия и азота. Была показана принципиальная возможность разделения в спектрах поглощения сигналов от атомов азота, присутствующих в одном соединении и входящих в различные функциональные группы (амидные, фенантролиновые, нитрильные группы). С помощью сопоставления квантово-химических расчётов и экспериментальных результатов сделан вывод о различиях в связывании европия с различными лигандами, ковалентности связи металл-лиганд и влиянии заместителей в соединениях на экстракционные свойства органических экстрагентов.

Работа выполнена при поддержке гранта 075-15-2019-1891





Исследование влияния макрокомпонентов природных вод на концентрирование Sr-90 сорбентом Т-3К

Суетина А.К.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: annasuetina@mail.ru

Для разработки метода радиохимического анализа природных вод на содержание ^{90}Sr необходимо эффективное концентрирование стронция в присутствии макрокомпонентов природных вод, которые могут оказывать конкурентное влияние при сорбции. Содержание кальция и натрия в природных водах может колебаться в достаточно широких интервалах от 0,2-260 и 0,35-5530 мг/л.

В работе исследована сорбция стронция сорбентом Т-3К в статических условиях из слабоминерализованной воды и растворов, содержащих ионы кальция и натрия. Статическая обменная ёмкость сорбента по стронцию составила 30 мг/г, Генриевский коэффициент распределения - $1,3 \cdot 10^3$ мл/г. На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов распределения стронция и кальция сорбентом Т-3К от концентрации кальция в растворе.

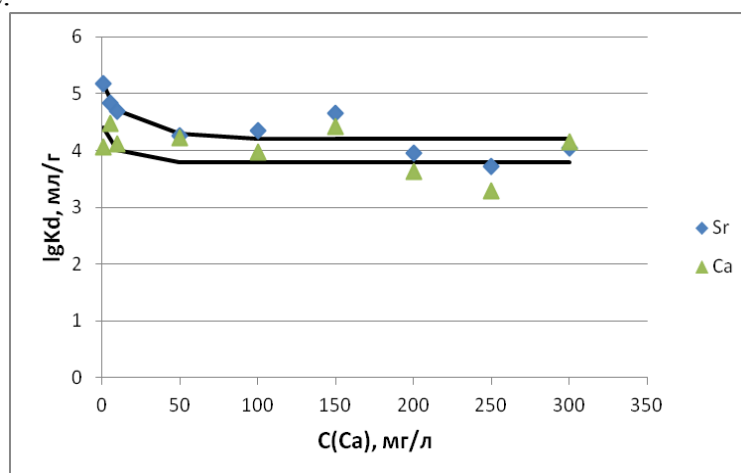


Рис 1. Зависимость коэффициентов распределения стронция и кальция сорбентом Т-3К от концентрации кальция в растворе, $C(\text{Sr}) = 1$ мг/л

Кальций оказывает незначительное влияние на сорбцию стронция, несколько снижая коэффициент распределения. При концентрации кальция в растворе больше 50 мг/л какое-либо влияние на сорбцию стронция отсутствует: $\lg K_{d(\text{Sr})} = 4,2 \pm 0,4$, $\lg K_{d(\text{Ca})} = 3,9 \pm 0,6$ мг/л. Полученные результаты показали, что при сорбции происходит разделение кальция и стронция, максимальный коэффициент разделения составляет 13. Селективность сорбции определяется растворимостью образующихся при сорбции карбонатов. Произведения растворимости для карбонатов SrCO_3 и CaCO_3 составляют соответственно: $5,3 \cdot 10^{-10}$ и $4,4 \cdot 10^{-9}$. Натрий также снижает коэффициент распределения стронция до концентрации натрия в растворе 0,0001 моль/л при этом K_d составляет приблизительно 10^4 мл/г.

Высокий коэффициент распределения стронция в присутствии кальция и натрия в растворе позволяет использовать сорбент для концентрирования стронция как из слабоминерализованных вод, так и морской воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660055. Выражаю благодарность научному руководителю Ворониной Анне Владимировне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.





Разделение стронция-90 и иттрия-90 в присутствии сульфосалициловой кислоты с использованием сорбента Т-3К

Тарасовских Т.В.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: tarasovskihtaya@yandex.ru

В гидросферу поступают искусственные радионуклиды, образующиеся вследствие радиационных аварий и ядерных испытаний. Одним из наиболее опасных радионуклидов является стронций-90 (^{90}Sr), который обладает относительно высокой энергией излучения, большим периодом полураспада и имеет свойство прочно удерживаться в организме. Обеспечение безопасного использования водных ресурсов населением создает необходимость контролировать поступление ^{90}Sr в окружающую среду. Используемые в настоящее время методы определения не удовлетворяют требованиям по экспрессности, т.к. в большинстве методик измерение проводят после установления радиоактивного равновесия между ^{90}Sr и его дочерним радионуклидом – иттрием-90 (^{90}Y). Время выдержки составляет от 14 до 20 дней, что значительно увеличивает время анализа. Возможное решение проблемы - выделение чистого ^{90}Sr после концентрирования радионуклидов с последующим измерением на бета-радиометре.

В качестве сорбентов для разработки метода нами был использован сорбент Т-3К марки «Термоксид», производства ПНФ «Термоксид», г. Заречный. Т-3К – сферогранулированный сорбент, представляющий собой карбонатсодержащий гидроксид циркония [1]. Для оценки возможности разделения радионуклидов ^{90}Sr и ^{90}Y проведён расчёт форм состояния стронция и иттрия в зависимости от рН и концентрации сульфосалициловой кислоты. Были предложены и экспериментально проверены условия разделения данных радионуклидов.

На основе анализа форм состояния был сделан вывод, что разделение радионуклидов возможно в области рН от 7 до 12, поскольку в этой области иттрий образует комплекс с сульфосалициловой кислотой, а стронций практически во всём исследуемом диапазоне рН находится в форме Sr^{2+} , т.к. не образует комплексные соединения с данной кислотой.

Исследована сорбция стронция в статических условиях в зависимости от концентрации сульфосалициловой кислоты и рН раствора. Установлено, что в присутствии раствора сульфосалициловой кислоты наибольший коэффициент распределения стронций-90 имеет в диапазоне рН от 8 до 12, а при рН 8 коэффициент распределения ^{90}Sr не зависит от концентрации сульфосалициловой кислоты.

Оценена возможность разделения стронция и иттрия в динамических условиях в присутствии сульфосалициловой кислоты. Показана возможность разделения при концентрации кислоты 0,5 моль/л, условия которого подлежат оптимизации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках проекта № 20-43-660055.

Автор выражает благодарность научному руководителю Недобух Татьяне Алексеевне за помощь при проведении научно-исследовательской работы.

Литература

1. Шарыгин Л.М., Калягина Л.М., Боровкова О.Л. Синтез золь-гель методом карбонатсодержащего гидроксида циркония (IV) и исследование его сорбционных свойств по отношению к щелочноземельным элементам // Журнал прикладной химии. 2009, Т. 82, Вып. 5, с. 762–765.





Сорбция цезия на минералах различных групп и месторождений

Тонян И.Р.

Студентка, 4 курс специалитета

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: iton612@yandex.ru

Захоронения радиоактивных отходов (РАО) предусматривает создание защитной системы инженерных барьеров, предназначенных для обеспечения безопасности хранилища на длительные периоды. Для данных целей предполагается использование барьерных материалов, которые позволяют предотвратить поступление радионуклидов в окружающую среду ввиду высокой сорбционной способности и низкой водопроницаемости. Наиболее перспективным материалом принято считать бентонитовые глины, свойства которых обеспечиваются присутствием минералов подгруппы смектита.

В данной работе была сопоставлена сорбционная способность минералов различных групп (смектита, каолинита, иллита и цеолита), являющихся распространенными компонентами бентонитовых глин, по отношению к цезию. Также были использованы природные бентонитовые глины малоизученных месторождений России и СНГ (Даш-Салахлинского, Динозаврового, Зырянского, 10-й Хутор), выделенные из них Na-фракции монтмориллонита, и широко изученные образцы МХ-80 (США, Вайоминг), Кунипия Ф (Япония), FEBEX (Испания)[1]. Было исследовано влияние заряда слоя смектита на величину сорбции цезия.

Взаимодействие цезия происходит по механизму ионного обмена:



где $\equiv\text{X}$ сорбционные центры.

В ходе работы были изучены зависимости сорбции цезия в широком диапазоне концентраций (10^{-14} - 10^{-2} М) и pH (2-10).

Обнаружены существенные различия в поведении цезия на исследуемых образцах. Наблюдалось снижение сорбции цезия в ряду иллит-монтмориллонит-цеолит-каолинит во всем диапазоне изученных концентраций. Несмотря на различия в структуре, аналогичные сорбционные зависимости были получены для образцов МХ-80 и цеолита.

Для ряда бентонитов (FEBEX, месторождений Зырянское, Динозавровое, Даш-Салахинское и 10-й Хутор) наблюдаются 2 плато на изотермах сорбции, что свидетельствует о существовании различных типов сорбционных центров. МХ-80 и Кунипия Ф имеют схожий минеральный состав, но на изотермах сорбции наблюдается лишь один сорбционный центр, а значения сорбции ниже во всем диапазоне. Также существенные различия наблюдаются при сорбции цезия на образцах 10-й Хутор и Динозаврового месторождения, имеющих схожий минеральный состав. Существенные различия сорбционных свойств бентонитов с близким составом могут быть связаны с влиянием тонкой структуры образца.

Выявлена корреляция между сорбцией следовых концентраций цезия и величиной заряда слоя образца. Так, большая величина заряда слоя обуславливает высокую сорбционную способность на монтмориллоните Зырянского месторождения, в то время как для нонтронита наблюдается более слабое взаимодействие цезия в этом же диапазоне концентраций.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 20-73-00135).

Литература

1. Семенкова А.С. Сорбция Cs(I), Eu(III), Np(V) на глинах различного минерального состава. Диссертация кандидата химических наук. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2019.





Кинетические особенности замещения хлоридного лиганда в «2+1» трикарбонильных комплексах технеция-99,99m и рения

Тюпина М.Ю.

Научный сотрудник

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия

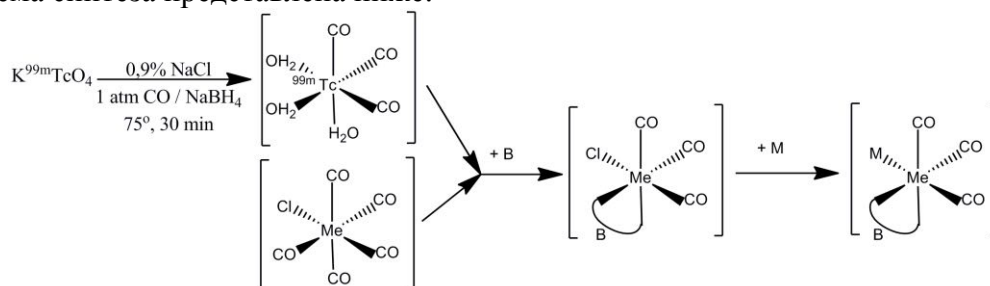
Аспирант 3-ого года обучения

E-mail: mtupina@mail.ru

В настоящее время трикарбонильные комплексы технеция и рения активно исследуются для разработки новых радиофармпрепаратов, но большая часть исследований проходит с тридентатными лигандами. Нами рассматривается подход «2+1», который позволяет синтезировать соединения направленного действия. Ранее нами были проведены эксперименты по получению «2+1» трикарбонильных комплексов технеция с N,N'-бидентатными лигандами и пентакарбонильных комплексов с CN-монодентатными лигандами с доклиническими исследованиями, где было обнаружено высокое накопление в миокарде [1, 2], но полученные комплексы оказались не устойчивы.

Целью работы является изучение влияния составляющих физиологического раствора на образование «2+1» трикарбонильных комплексов технеция-99,99m и рения.

Нами было исследовано воздействие хлорид-ионов, как сильно координирующегося иона для технеция, на протекание синтеза «2+1» трикарбонильных комплексов технеция-99,99m и рения. Схема синтеза представлена ниже:



Основные продукты были выделены в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа и охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопий, ВЭЖХ и элементного анализа. Для изучения воздействия хлорид-ионов на систему первоначально изучили кинетику протекания реакции комплексов $[MCl(CO)_3(N^N)]$ ($M = ^{99}Tc, Re; N^N = bipy, phen$) с CN-монодентатным лигандом в этаноле. Затем изучили кинетику протекания реакции комплексов $[^{99m}TcCl(CO)_3(N^N)]$ с различными концентрациями монодентатного лиганда, обеспечивающими выход не менее 95% в физиологическом солевом растворе, используемом для приготовления РФП.

Таким образом, нами изучено конкурирующее влияние хлорид-иона при синтезе «2+1» трикарбонильных комплексов технеция и рения и установлено его существенное влияние для комплексов на основе технеция-99m.

Литература

1. B.L. Ellis, N.I. Gorshkov, A.A. Lumpov, A. E. Miroslavov et al. Synthesis, characterization and pre-clinical evaluation of ^{99m}Tc -tricarbonyl complexes as potential myocardial perfusion imaging agents // *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*. 2013. Vol. 56. P. 700-707.
2. Miroslavov A.E., Polotskii Yu.S., Gurzhiy V.V., Lumpov A.A., Tyupina M.Yu. et al. Technetium and rhenium pentacarbonyl complexes with C₂ and C₁₁ ω-isocyanocarboxylic acid esters // *Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 53. P. 7861–7869.





Оптимизация параметров выделяемых фракций в методике последовательного выщелачивания почв и донных осадков, загрязнённых долгоживущими радионуклидами

Фаддеева А.С.

Студент, 4 курс специалитета

*¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: annafaddeeva@yandex.ru

С начала ядерных испытаний перед человечеством остро встал вопрос о загрязнении окружающей среды радионуклидами. Одной из самых актуальных и современных задач является изучение формы нахождения радионуклидов в загрязнённых объектах окружающей среды, в том числе хранилищах жидких высокоактивных отходов. Такие водоёмы уникальны, а их исследование представляет большой интерес, так как радионуклиды в них распределены равномерно, и за долгие годы в таких местах сформировалась своя биота, непохожая на другие природные водоёмы.

Одним из самых удобных и доступных методов анализа радионуклидов в почвах, донных осадках, и других природных объектах является метод последовательного выщелачивания. Этот метод широко применяется в геохимии, почвоведении и радиоэкологии, так как результаты этого анализа позволяют лучше понять поведение химических элементов, включая радионуклиды, в природных объектах. Метод последовательного выщелачивания включает в себя последовательную обработку образцов почвы химическими реагентами, которые селективно растворяют определенную часть почвы, содержащую радионуклиды, с разными свойствами. Каждый последующий реагент должен быть либо более агрессивным, чем предыдущий, либо иметь другую природу. После окончания выщелачивания твердый остаток полностью разлагается в автоклавах при температурах близких к 800° С, либо при растворении в смеси концентрированных кислот.

Различные методики последовательного выщелачивания имеют схожие основные стадии, однако выделение фракций происходит разными реагентами. Несмотря на многие преимущества этого метода, существует ряд проблем: реадсорбция радионуклидов, зависимость кинетики и полноты сорбции от времени и температуры. Для решения этих проблем необходимо изучить кинетические зависимости вымывания фракций для техногенных радионуклидов и оптимизировать условия последовательного выщелачивания.

Для проведения исследования нами была выбрана методика Тессьера [1], поскольку она является одной из самых распространенных методик последовательного выщелачивания. В ходе работы были изучены кинетические параметры выщелачивания для гамма-излучающих радионуклидов: ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co. Основными выделяемыми фракциями были: водорастворимая, обменная, карбонатная, Fe/Mn оксидная, органическая и нерастворимая. Измерения активности проводились на гамма-спектрометре Canberra GR 3818 с применением полупроводникового детектора из сверхчистого германия (HPGe) с бериллиевым окном, относительная эффективность 20%.

В результате работы были получены кинетические кривые для ¹³⁷Cs и ⁶⁰Co, показывающие, что для выделения этих радионуклидов можно подобрать лучшие условия, чем предложенные Тессьером. В дальнейшем планируется полное растворение твердых остатков для определения радиоактивности альфа-излучающих радионуклидов.

Литература

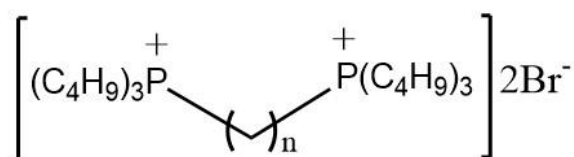
1. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the separation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. V.51. No.7. P.844-851.



**Синтез новых дифосфониевых оснований для экстракции благородных металлов****Фоминых А.Ю., Матвеев П.И., Борисова Н.Е.***Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: fominyhanna@bk.ru*

Потребность в благородных металлах, таких, как палладий и платина, ежегодно растёт в связи с большим количеством сфер, в которых они применяются. Так, известно, что уже к 2030 году мировых запасов палладия будет недостаточно [1]. В связи с этим важной задачей является поиск потенциальных источников благородных металлов и эффективных способов их извлечения. Перспективными источниками являются отходы электроники [2], а также отработавшее ядерное топливо, которое содержит стабильные изотопы палладия [1]. Среди методов извлечения благородных металлов большой популярностью пользуется жидкостная экстракция – она эффективна, а также экологически безопасна. В качестве экстрагентов могут применяться соединения разных классов, однако наиболее универсальными являются ионные жидкости, которые представляют собой четвертичные аммониевые или фосфониевые соли. Известно, что экстракция в данном случае происходит по механизму ионного обмена, в связи с чем представляет интерес проверить, увеличится ли эффективность экстракции при переходе от однозарядного к двухзарядному катиону в составе экстрагента.

В настоящей работе в качестве экстрагентов для извлечения благородных металлов были синтезированы новые дифосфониевые соли с $n=2-4$. Синтез проводился из трибутилфосфина и соответствующих дибромалканов при нагревании до 110 °С в толуоле. Условия синтеза были оптимизированы, в результате чего выход веществ составил от 80 до 90%.



Для исследования эффективности экстракции приготовили раствор, содержащий смесь металлов (палладий, платина, ртуть, кадмий, цинк, никель, магний, железо, медь, стронций) в 2М соляной кислоте, экстрагировали равным объёмом растворов дифосфониевых солей в Ф-3 в течение 30 минут. Была исследована зависимость эффективности экстракции металлов от концентрации лиганда в диапазоне от 0,01 до 0,3 моль/л. Содержание металлов в водной фазе после экстракции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Для ряда металлов (железо, медь, цинк, никель, магний) по результатам анализа определили коэффициенты распределения. Магний и никель не экстрагируются ни одним из синтезированных соединений, медь экстрагируется только соединением с $n=3$ в концентрации 0,3 моль/л. Максимальные коэффициенты распределения для железа и цинка при экстракции соединением с $n=2$ составили 6 и 23, при экстракции соединением с $n=3$ 17 и 136 соответственно. В дальнейшем будут определены коэффициенты распределения данных металлов при использовании в качестве экстрагента соединения с $n=4$, а также коэффициенты распределения палладия, платины, ртути, кадмия и стронция.

Литература

1. Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. Методы и подходы к технологическому выделению ценных радионуклидов из отработавшего ядерного топлива // Радиохимия. 2016. Т. 58. №. 3. С. 222-228.
2. Li H., Eksteen J., Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review // Resources, Conservation and Recycling. 2018, V. 139, p. 122–139.





Иммобилизация имитаторов хлоридных и сульфатных радиоактивных отходов в стекло

Фролова А.В.

Аспирант 1 года обучения

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
annav1805@gmail.com*

В рамках реализации проекта «Прорыв» Госкорпорации «Росатом» рассматривается новая технология переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реактора БРЕСТ-ОД-300, целевым продуктом которого будет смесь оксидов актинидов. Для этого предложен РН (Pyro-Hydro)-процесс, включающий пироэлектрохимическую переработку топлива, на которой происходит отделение U, Np и Pu от продуктов деления и гидрометаллургическую переработку для аффинажа целевых продуктов (U, Pu, Np, Am). При пироэлектрохимической переработке проводят анодное растворение ОЯТ в расплаве хлоридов щелочных металлов, при этом образуются радиоактивные отходы (РАО) с высоким содержанием хлоридов [1]. Кроме того, не решенными остаются проблемы отдельных среднеактивных отходов сложного химического состава, в том числе с высоким содержанием сульфатов, образующихся после переработки ОЯТ на ПО «Маяк».

Целью работы являлось изучение возможности иммобилизации хлоридных и сульфатных отходов в натрийалюможелезосиликатное стекло, ранее показавшее себя перспективным в качестве матрицы для отверждения отходов, содержащих U, Pu, Np, PЗЭ, Tc и переходные металлы.

Были синтезированы образцы стекла, содержащие до 15 мас. % системы LiCl-KCl-CsCl и до 10 мас. % $\text{Li}_{0.4}\text{K}_{0.28}\text{La}_{0.08}\text{Cs}_{0.016}\text{Sr}_{0.016}\text{Ba}_{0.016}\text{Cl}$; Na_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Ba}(\text{OH})_2$; Ba_2SO_4 . Синтез проводили путем нагрева шихт в кварцевых тиглях до 1200°C с последующей изотермической выдержкой при данной температуре в течение часа, после чего расплавы выливали на металлический поддон для быстрого охлаждения на воздухе. Для изучения влияния тепловыделения иммобилизованных РАО, часть образцов подвергали термообработке при температуре 450°C в течение 4 часов.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что образцы, в том числе после термообработки, с низким содержанием сульфатов и хлоридов, однородны и рентгеноаморфны, в то время как образцы, содержащие 10 и более мас. % частично закристаллизованы. Термообработка сульфатных образцов приводит к образованию фаз смешанных ортофосфатов натрия алюминия железа, а включение более 10 мас. % имитаторов хлоридных отходов ведет к образованию в стекле фазы галита (NaCl), причем термообработка приводит к увеличению количества этой фазы. Поверхность стекла исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Подтверждено образование дополнительных фаз при высоком содержании хлоридных имитаторов и после термообработки. Для определения степени деградации поверхности стекла после термообработки установлена толщина измененного поверхностного слоя, которая составила 2-3 мкм.

Водоустойчивость образцов исследовали в соответствии со стандартом ГОСТ Р 52126-2003. Значение дифференциальной скорости выщелачивания Na не превышают 10^{-5} г/(см²·сут), за исключением термообработанного образца, содержащего 15 мас. % хлоридов. Термообработка всех образцов приводит к увеличению скорости выщелачивания в несколько раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782).

Литература

1. Шадрин А. Ю. и др. РН-процесс-технология переработки смешанного уран-плутониевого топлива реактора БРЕСТ-ОД-300 //Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – №. 3. – С. 234-241.





Изучение сорбции Cs, Sr, Am породами в зоне Нижнеканского гранитоидного массива в зависимости от химических условий среды

Хабарова М.Р.,¹ Родионова А.А.²

Студент, 4 курс специалитета

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

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: masha.khabarova2017@yandex.ru

Развитие атомной энергетики невозможно без решения проблем, связанных с безопасной утилизацией радиоактивных отходов. Особую опасность для окружающей среды представляют высокоактивные отходы (ВАО), содержащие в своём составе долгоживущие радионуклиды, которые требуют большей степени локализации и долговременной изоляции от окружающей среды. Наиболее безопасным вариантом длительной изоляции ВАО считается их захоронение в глубоких геологических формациях.

В настоящее время в России реализуется проект по созданию пункта окончательной изоляции отходов 1 и 2 класса на участке «Енисейский» в зоне Нижнеканского гранитоидного массива (НГМ) на территории Красноярского края.

Для предотвращения попадания радионуклидов в окружающую среду принята концепция многобарьерной системы защиты, которая включает как инженерные, так и природные барьеры.

Последним барьером, препятствующим попаданию радионуклидов в окружающую среду, являются сами вмещающие породы, которые характеризуется весьма сложным неоднородным минеральным составом. Ключевыми процессами, контролирующими миграцию радионуклидов в среде вмещающих пород, являются процессы сорбции/десорбции. Поэтому данная работа направлена на установление количественных параметров, характеризующих сорбционные свойства кристаллических пород по отношению к радионуклидам, что позволит, в свою очередь, в дальнейшем дать количественную оценку их распределения в среде вмещающих пород посредством проведения прогнозного моделирования.

Главной целью работы является определить удерживающие свойства кристаллических пород по отношению к Cs, Sr, Am в зависимости от различных условий среды, таких как рН растворов, концентрация радионуклидов, ионная сила растворов. Для установления количественных параметров сорбции (степень сорбции, коэффициенты распределения) вышеперечисленных радионуклидов предложено изучить их сорбцию на цельном образце породы НГМ из скважины Р-10 с глубины 418 метров, который представлен в виде плашек, пришлифованных по двум граням толщиной 5 мм, и размерами 3 × 2,5 см, при этом соотношение объема растворов к площади образцов будет постоянным.

При изучении сорбционных свойств пород НГМ также необходимо учитывать тот факт, что миграция радионуклидов будет происходить преимущественно по трещинам, которые сложены тонкодисперсными минеральными фазами, способствующими удерживанию радионуклидов. Поэтому в рамках данной работы также планируется изучение сорбции радионуклидов в зависимости от химических условий среды на цельных образцах пород с наличием трещиноватых зон (образцы скважины Р-10 с глубины 300 м, Р-7 с глубины 225).



Меченые наночастицы гексаферрита стронция как потенциальный радиофармпрепарат

Хабирова С.Ю.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

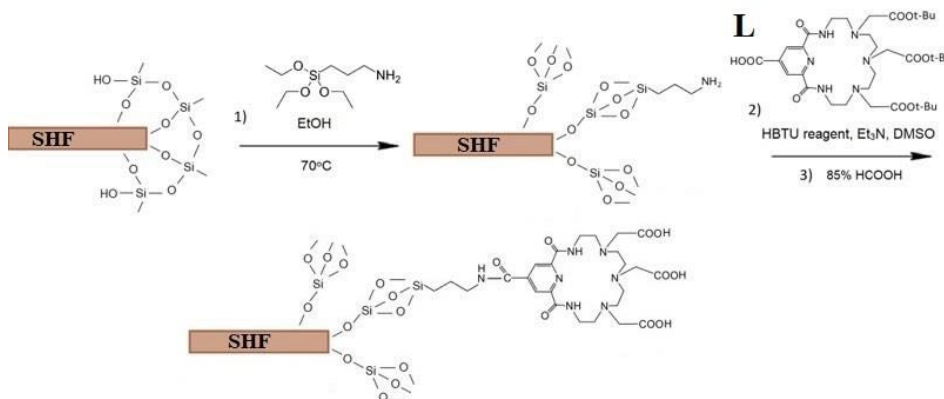
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: khabirovasophia@gmail.com

Основной задачей ядерной медицины является разработка радиофармпрепаратов (РФП), способных избирательно накапливаться в пораженных тканях организма. Наночастицы могут являться платформой для радиофармпрепаратов, их свойства позволяют проводить мультимодальную визуализацию, комбинировать диагностику и терапию опухолевой ткани. Их возможность проникать внутрь клеток позволит доставлять радионуклид ближе к ядру опухолевой клетки и уменьшить воздействие ионизирующего излучения на здоровые органы и ткани. Ключевыми факторами, определяющими выбор наночастиц, являются физико-химические свойства, возможность функционализировать поверхность, стабильность коллоидного раствора в физиологических условиях и биосовместимость.

Благодаря своим свойствам магнитные наночастицы могут применяться, в том числе, в диагностике в качестве контраста для МРТ и терапии, а также магнитомеханической терапии и магнитно-индуцированной гипертермии. Наночастицы гексаферрита стронция являются одними из немногих магнитотвердых материалов, на основе которых могут быть получены биосовместимые стабильные коллоидные растворы.

В данной работе методом химической модификации поверхности был получен конъюгат наночастиц гексаферрита стронция, покрытых диоксидом кремния, (пластинчатые частицы со средние длиной 40 нм) и азакраун-эфира L согласно схеме:



Для подтверждения структуры модифицированных наночастиц гексаферрита стронция были получены ИК и КР-спектры. Состав определялся методом термогравиметрии совмещенной с масс-спектрометрией. Свойства поверхности на каждой стадии были изучены путем измерения ζ -потенциала в зависимости от pH ($I = 0.01M$). Показано, что при модификации поверхности частиц аминогруппами изоэлектрическая точка смещается в область более высоких значений pH, в то время как модификация наночастиц лигандом смещает ее в кислую область pH. С помощью конкурирующей жидкостной экстракции раствором ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты в толуоле показано, что полученные модифицированные наночастицы образуют устойчивый комплекс с $^{207}\text{Bi}^{3+}$.

Для анализа целесообразности изучения данного соединения *in vivo* была изучена устойчивость в физиологическом растворе и натрий-фосфатном буфере методом тонкослойной хроматографии с предварительным подбором условий разделения несвязанных катионов Bi^{3+} и связанных с частицами. Также проведены исследования по устойчивости меченых частиц гексаферрита стронция в сыворотке крови.

**Расчёт pH раствора приямка на АЭС с реактором типа ВВЭР****Хорошилова К.Д., Сорокопуд М.О.**

Аспирант, II года обучения

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: krissi95@yandex.ru

Обоснование радиационной безопасности атомных станций с реактором типа ВВЭР проводится путём расчёта выбросов радионуклидов в окружающую среду во время протекания предполагаемой аварии. При расчёте выбросов используется коэффициент распределения йода, для определения которого необходимо корректно учитывать pH раствора аварийного приямка при срабатывании спринклерной системы. В частности, для расчёта pH в приямке необходимо знать количества реагентов, поступающих через спринклерную систему, а также зависимости их констант диссоциации от температуры.

В общем случае раствор приямка содержит воду, борную кислоту, гидроксид калия и гидразин. Данные реагенты поступают в приямок при срабатывании спринклерной системы при повышении давления в защитной оболочке. Расчёт констант диссоциации воды и борной кислоты (при её диссоциации по четырём ступеням) при различных температурах может быть проведён с помощью уравнений, приведённых в [1]. Для определения температурной зависимости константы диссоциации гидразина был проведён комплекс экспериментальных работ, при обработке результатов которых была получена аналитическая зависимость константы диссоциации от температуры.

С использованием этой недостающей зависимости для расчёта pH в приямке была составлена система алгебраических уравнений. Данная система включает уравнения равновесия для диссоциации воды, борной кислоты (по четырём ступеням) и гидразина, материального баланса (при условии полной диссоциации гидроксида калия, когда концентрация его ионов $[K^+]$ равна концентрации KOH), электронейтральности раствора, ионной силы и выражение для коэффициента ионной активности. После упрощения система принимает следующий вид:

$$\begin{cases} [H^+] + \frac{K_{N_2H_4} \cdot C_{N_2H_4}}{[OH^-] + K_{N_2H_4}} + \frac{K_4 \cdot BA^4}{K_{H_2O}} \cdot [H^+] \cdot [OH^-]^3 = IS - C_K \\ [OH^-] \cdot BA \cdot \left(K_1 + K_2 \cdot BA + K_3 \cdot BA^2 + \frac{3K_4 \cdot BA^3}{K_{H_2O}} \cdot [H^+] \cdot [OH^-]^2 \right) + [OH^-] = IS \\ BA + [OH^-] \cdot BA \cdot \left(K_1 + 2K_2 \cdot BA + 3K_3 \cdot BA^2 + \frac{4K_4 \cdot BA^3}{K_{H_2O}} \cdot [H^+] \cdot [OH^-]^2 \right) = C_{H_3BO_3} \\ [H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot 10^{\frac{2 \cdot \kappa \cdot \sqrt{IS}}{1 + \sqrt{IS}}} \end{cases}$$

где $C_{N_2H_4}$, C_K и $C_{H_3BO_3}$ – молярные концентрации гидразина, калия и борной кислоты, моль/л; BA – молярная концентрация недиссоциированной формы борной кислоты; $K_{N_2H_4}$, K_{H_2O} и $K_X = K_{H_3BO_3}$ ($X = 1, 2, 3, 4$) – константа диссоциации гидразина, воды и борной кислоты для всех четырёх ступеней; IS – ионная сила раствора; κ – постоянная, зависящая только от температуры.

В результате численного решения данной системы уравнений методом Левенберга-Марквардта получаем значение $[H^+]$, после чего рассчитываем значение pH раствора приямка. При расчёте pH раствора приямка (концентрация борной кислоты меняется в интервале от 10,0 до 14,0 г/дм³) было найдено, что при повышении температуры от 40 °С до 60 °С значение pH раствора изменяется очень слабо (изменения во втором знаке). При более высоких концентрациях борной кислоты зависимость pH от температуры становится более выраженной, и наблюдается увеличение pH с ростом температуры.

Литература

1. PWR Primary Water Chemistry Guidelines: Volume 1, Revision 4, EPRI, Palo Alto, CA: 1999. TR-105714-V1R





Сравнение сорбционных характеристик различных сорбентов для предварительного концентрирования стронция из природных вод

Черепанова М.А., Семенищев В.С.

Студент, 1 курс магистратуры

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Физико-технологический институт, г. Екатеринбург, Россия

e-mail: maria.963@mail.ru

Радиоактивный изотоп ^{90}Sr с относительно длительным периодом полураспада – 29,1 года – является одним из наиболее опасных продуктов деления урана и плутония, происходящего в ядерных реакторах, поскольку этот долгоживущий изотоп относится к биологически значимым радионуклидам. Основным источником загрязнения окружающей среды стронцием были испытания ядерного оружия и аварии на АЭС. Ввиду радиотоксичности ^{90}Sr необходимо контролировать содержание данного изотопа в питьевой воде. Целью данной работы было изучение возможности применения различных сорбентов для концентрирования ^{90}Sr в природной воде. Для изучения были взяты следующие сорбенты: органические сильнокислотные катиониты КУ-2 и Dowex Marathon HC, а также неорганические ионообменники фирмы Термоксид Т-3, Т-5, Т-3К.

Предварительные эксперименты проводили при высокой скорости пропускания воды для надёжного выявления различий сорбентов. Природную родниковую воду с содержанием стронция 80 мкг/л, концентрировали с помощью перистальтического насоса со скоростью пропускания 1,5 л/ч (330 к.о./ч). Объем пропущенной пробы воды составил 5 литров при объёме сорбента 4,5 мл (1100 к.о.). После каждых 450 мл отбирали пробы по 50 мл, предварительно также отбирали исходную пробу и пробу из раствора после сорбции; концентрации элементов измеряли на масс-спектрометре NexION 350 (Perkin Elmer, США). Результаты представлены в Табл. 1

Таблица 1 – Сорбционные характеристики исследованных сорбентов

Сорбент	S %	Реализованная емкость по Sr, мкг/г	Реализованный коэффициент распределения Sr, мл/г
Т-3К	33,9	31,5	570
Dowex Marathon HC	60,0	78,9	2400
Т-3	≈ 0	-	-
Т-3 (300°C)	≈ 0	-	-
Т-5	4,5	3,4	46
КУ 2	7,1	6,1	91

Наилучшими показателями обладают два сорбента - Dowex Marathon HC и Т-3К, при этом селективность Т-3К на фоне на фоне кальция и магния выше. В случае сорбента Т-3 происходило разрушение сорбента в колонке и резкое повышение гидродинамического сопротивления, поэтому провели дополнительное исследование свойств прокаленного сорбента при 300°C; в обоих случаях сорбция стронция была незначительной.

Для определения возможности повышения выхода стронция на стадии сорбции был проведен эксперимент с разной скоростью пропускания воды через сорбционную колонку. Так для сорбента Т-3К была поставлена серия экспериментов с различной скоростью пропускания воды. Было показано, что степень сорбции увеличивается со снижением скорости пропускания воды, при этом при скорости 0,132 л/ч (30 к.о./ч) удалось добиться степени сорбции стронция 90,5 %. Также было показано, что десорбцию стронция лучше осуществлять 1М раствором HCl.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660055.



**Производные тиадиазола, как перспективные хелаторы для радионуклидов****Чикунов Ф.С.**

Студент, 6 курс специалитета

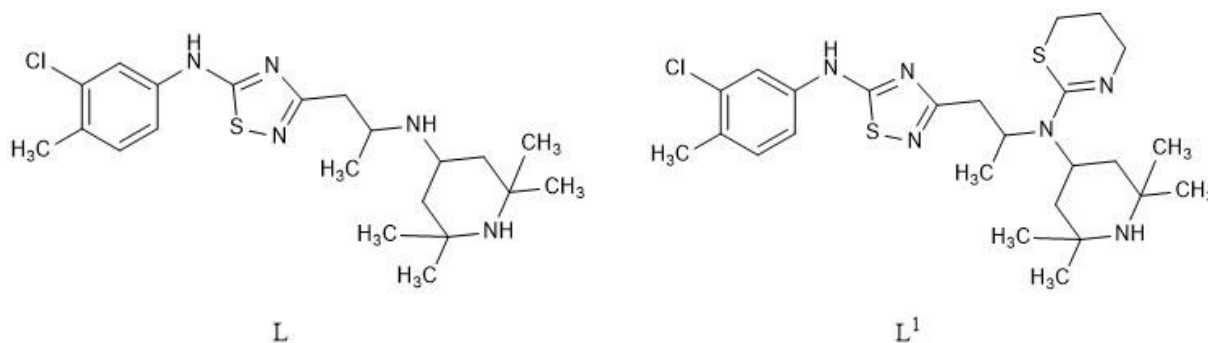
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dfs97@ya.ru

Тиадиазолы различного строения и, в том числе, производные 5-анилино-1,2,4-тиадиазолов имеют широкое применение в медицине. Нами был получен новый лиганд L^1 , являющийся производным соединения L , известного, как ингибитор ацетилхолинэстеразы. Методом МТТ-теста было показано, что L и L^1 проявляет также и активность по отношению к клеткам костного мозга острого В-лимфобластного лейкоза. Для выяснения возможностей L и L^1 , как лигандов для радионуклидов меди и цинка, были впервые получены их комплексы с ионами цинка и меди, строение которых подтверждали методами LETDI, ЯМР и спектрофотометрией. Результаты показали, что структура лиганда не меняется при образовании комплексов, а состав комплексов представлен как $ZnLCl$ и CuL , т.е. медь при получении комплекса восстанавливается и находится в состоянии $Cu(I)$, что должно повышать антиопухолевые свойства комплекса.

Была исследована общая и радиационная стабильность лигандов в водном и физиологическом растворах. Показано, что при комнатной температуре соединения устойчивы, как минимум, в течение месяца. При радиационном воздействии получены величины $LD_{50} \sim 350$ Гр (для L^1) в водном и 420 Гр для L^1 и 850 Гр для L в физиологическом растворах, что говорит о высокой радиационной устойчивости обоих лигандов.





Химическая устойчивость легкоплавких боросиликатных стекол для эвакуируемого правителя остекловывания ВАО

Шайдуллин С.М.,^{1,2} Козлов П.В.,^{1,3} Ремизов М.Б.,¹ Шабурова Е.С.¹

Аспирант, 3 курс

¹ФГУП «ПО «Маяк», Озерск, Россия

²Северский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, г. Северск, Томская область, Россия

³Озерский технологический институт – филиал НИЯУ МИФИ, г. Озерск, Челябинская область, Россия

E-mail: shaidullinsergey@gmail.com

Одной из наиболее серьезных и трудно решаемых проблем развития ядерной энергетики является проблема изоляции от биосферы большого количества образующихся в результате деления ядер урана радионуклидов. Известно, что свыше 99 % общей активности образующихся продуктов деления концентрируется в жидких ВАО. В качестве наиболее надежного и безопасного способа обезвреживания этих жидких ВАО в течение многих десятилетий признается остекловывание.

Боросиликатные стекла показывают, что они имеют уникальное сочетание характеристик, которые делают их почти идеальными для этого применения. Эти стекла демонстрируют свою способность растворять весь спектр ядерных отходов. Они могут сделать это при температурах на сотни градусов ниже тех, которые необходимы для изготовления аналогичных силикатных стекол, не содержащих бор. Например, температура расплава будет поддерживаться на уровне 1150 °С, в то время как стекловидные базальты (аналогичные стекла, не содержащие бор) потребуют температуры плавления около 1350 °С. При такой высокой температуре ни один из летучих радионуклидов (например, Cs и Ru) не будет удерживаться в стекле. Кроме того, коррозионное воздействие расплава стекла на конструкционные материалы плавителей напрямую зависит от температуры, причем зависимость эта носит нелинейный характер.

В свете сказанного особую актуальность приобретают исследования в области уменьшения температуры варки боросиликатных стекол и изучения химической устойчивости полученных стекол. В настоящей работе проведена разработка химически устойчивого легкоплавкого состава боросиликатного стекла, предназначенного для эвакуируемого малогабаритного плавителя дизайна ФГУП «ПО «Маяк», разрабатываемого для нового комплекса остекловывания [1].

Снижение температуры плавления стекла может быть достигнуто введением легкоплавких добавок (например, оксидов щелочных металлов). В рамках данной работы были синтезированы пять составов боросиликатных стекол с различным содержанием оксида натрия: 17,0 %, 20,1 %, 21,7 %, 23,4 %, 25,1 %. Установлено, что температура варки стекол лежит в диапазоне от 1050 °С до 1150 °С. Это значимо ниже заявленной максимальной эксплуатационной температуры плавителя (1200 °С). При увеличении содержания оксида натрия от 17,0 % до 25,1 % температура варки снижается на 100 °С.

Результаты отжига свидетельствуют о том, что добавление в состав стекла оксида бора и оксида натрия существенно не влияют на кристаллизруемость. Данные рентгенофазового анализа позволяют заключить, что все исследованные боросиликатные стекла, как закаленные, так и отожженные гомогенны и рентгеноаморфны. Также было установлено, что стекла с содержанием оксида натрия 17,0 % являются наиболее химически устойчивыми.

Литература

1. Шайдуллин С.М., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Вербицкий К.В., Мелентьев А.Б., Бендасов Д.И. Плавитель с донным сливом для отверждения ВАО в боросиликатное стекло. Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий: Материалы конференции в рамках Научной сессии НИЯУ МИФИ, 8-12 апреля 2019 г., г. Северск: Изд. СТИ НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 47.





Бычий сывороточный альбумин, как спейсер в составе радиофармпрепарата на основе наногидроксиапатита

Шаламова Е. С.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: katty.a.e.s@mail.ru

Наиболее перспективным направлением в дизайне противоопухолевых радиофармпрепаратов является создание многокомпонентных систем для тераностики. Такой системой может стать препарат на основе короткоживущего нуклида ^{69m}Zn ($T_{1/2}=13,7$ ч, гамма-излучатель, $E_{\gamma}=438$ кэВ, дочерний радионуклид ^{69}Zn - β -излучатель с $T_{1/2}=56$ мин, $E_{\max}=906$ кэВ), связанного с ингибитором NO-синтазы (цитостатик) и нанесенным на носитель наногидроксиапатит (ГАП). Предыдущие эксперименты показали возможность использования ГАП, как носителя радионуклидов цинка, однако его связывание с терапевтическими лигандами было затруднено. Поэтому в качестве связующего звена между носителем и лигандами было предложено использовать белок – бычий сывороточный альбумин (БСА). БСА – это глобулярный белок плазмы крови крупного рогатого скота, аналог человеческого сывороточного альбумина. Альбумин обладает высокой площадью поверхности и содержит как и гидрофильные карбоксильные и другие группы, так и гидрофобные «карманы». Благодаря высокой сорбционной способности, БСА может успешно выполнять функцию спейсера – соединительной части между наночастицей-носителем радионуклида и терапевтическим агентом.

В данной работе были изучены особенности связывания БСА с гидроксиапатитом, допированным ионами цинка. Были проведены спектрофотометрические исследования по изучению кинетики и изотермы сорбции БСА на ГАП-цинк. Из полученной кинетической кривой было выяснено, что сорбция БСА на сорбенте происходит быстро и равномерно (без скачков) и выходит на постоянное значение, равное 216 мг БСА/г ГАП-цинк, примерно за 8-9 ч. Кинетическая кривая хорошо описалась моделью псевдвторого порядка. Экспериментальная изотерма сорбции была описана моделью однослойной адсорбции Ленгмюра и изотермой Френдлиха. Также была изучена десорбция БСА с ГАП-цинк в водный раствор. Было выяснено, что в течение 24 ч десорбция отсутствовала. Методами спектрофотометрии и диализа была изучена возможность связывания терапевтических агентов с комплексом БСА-ГАП-цинк, а также возможность дальнейшего использования этой системы в качестве РФП.



**Комплексообразование в экстракционной системе Sc³⁺-ТОДГА****Шаров В.Э.^{1,2}, Костикова Г.В.¹, Демина Л.И.¹, Григорьев М.С.¹, Жилов В.И.¹***Студент, 3 курс специалитета*¹*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия*²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия**E-mail: sharov.vladislav.4444@gmail.com*

Красные шламы являются отходами алюминиевого производства по методу Байера. Данный вид отходов характеризуется высоким содержанием различных полезных компонентов. Так, содержание скандия в них оценивается в 60-120 мг/кг. Для его выделения в промышленных масштабах можно использовать метод жидкостной экстракции. Одним из перспективных экстрагентов, который может применяться в процессах извлечения, является тетраоктилдигликольамид (ТОДГА).

Исследование экстракционных систем основе ТОДГА с использованием в качестве разбавителя додекана с 10%-ной добавкой деканола показало, что наибольшими коэффициентами распределения характеризуются системы, в которых экстракция скандия осуществляется из азотнокислых растворов. Коэффициенты распределения для аналогичных систем с соляной и серной кислотами существенно ниже. Для всех кислот происходит увеличение коэффициентов распределения с увеличением концентрации кислоты в водной фазе, а также с увеличением концентрации ТОДГА в органической фазе. Скандий экстрагируется вместе с тяжелыми редкоземельными элементами.

Методом разбавления при использовании в качестве экстрагента раствора ТОДГА в додекане с добавкой 10% деканола было определено соотношение скандий:экстрагент в экстрагируемых соединениях. Для всех рассмотренных минеральных кислот оно составило 1:3, что свидетельствует о вхождении 3 молекул ТОДГА в экстрагируемый комплекс.

Комплексное соединение скандия с ТОДГА в твердом виде выделить не удалось, вследствие чего был синтезирован схожий дигликольамид – тетраэтилдигликольамид (ТЭДГА). Комплексные соединения, полученные при взаимодействии хлорида и нитрата скандия с ТЭДГА, удалось выделить в виде кристаллов.

Состав и строение полученных соединений были установлены в результате рентгеноструктурного исследования. В структуре соединения, полученного при взаимодействии нитрата скандия с ТЭДГА, обнаружены катионы [Sc(TEDGA)₃]³⁺ и внешнесферные нитрат-анионы, а в продукте взаимодействия хлорида скандия с ТЭДГА – два типа катионов [Sc(TEDGA)₃]³⁺ и [Sc(TEDGA)₂(H₂O)₂]³⁺. Во всех случаях координация ТЭДГА осуществляется за счет двух карбонильных и сложноэфирного атомов кислорода. Расстояния Sc-O для карбонильных атомов O короче, чем для центральных эфирных. В катионах [Sc(TEDGA)₂(H₂O)₂]³⁺ длины связей Sc-O несколько меньше, чем в катионах [Sc(TEDGA)₃]³⁺. Расстояния от атомов кислорода координационно связанной воды до скандия схожи с расстояниями между карбонильными атомами кислорода и катионом скандия.

ИК-спектроскопическое исследование полученных комплексов показало смещение полос колебаний группы C=O на 28-30 см⁻¹ относительно свободного ТЭДГА, а также смещение полос, соответствующих симметричным и ассиметричным валентным колебаниям группы СОС, что подтверждает данные РСА. В ИК-спектре комплексного соединения нитрата скандия с ТЭДГА также присутствуют полосы, характерные для внешнесферного нитрат-аниона. ИК-спектроскопическое исследование комплексного соединения, полученного взаимодействием нитрата скандия с ТОДГА, показывает смещение полосы группы C=O на 36 см⁻¹, а также смещение полос группы СОС, что позволяет сделать вывод о том, что комплексные соединения скандия с ТОДГА и ТЭДГА изоструктурны. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ по Гранту №18-29-24134 мк.



Характеристика адсорбционных комплексов наноалмаз-амикацин и наноалмаз-левофлоксацин с помощью меченных тритием веществ

Шэнь Тяньи

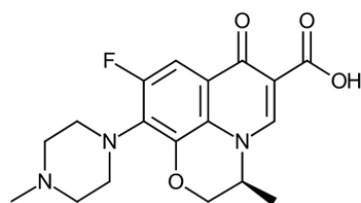
Магистр, 2 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

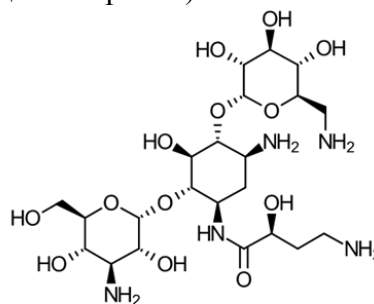
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: tianyi.shen@chemistry.msu.ru

С возрастающим развитием науки и техники развитие фармацевтики вступило в новую эру. Различные новые лекарственные формы разрабатываются в направлении стабильного хранения, наночастиц, контролируемого и замедленного высвобождения. Таким образом, с прошлого века носители лекарств стали ключевой проблемой в исследованиях новых лекарственных форм. Особенностью наноалмазов детонационного синтеза как представителя углеродных наночастиц является развитая поверхность, покрытая большим количеством разнообразных функциональных групп. Причем на одной и той же поверхности могут одновременно находиться и положительно, и отрицательно заряженные функциональные группы. Это свойство поверхности наноалмазов позволяет им сорбировать вещества различной природы, в том числе лекарственные средства. Цель данной работы состояла в получении и характеристике адсорбционных комплексов наноалмаз-антибиотик, в качестве последнего использовали амикацин и левофлоксацин (структура приведена на рис. 1).



Левофлоксацин



Амикацин

Рис.1. – Структурные формулы антибиотиков, используемых в работе

Для определения количества антибиотика на поверхности детонационного наноалмаза использовали меченные тритием амикацин и левофлоксацин, радиоактивную метку в которые вводили с помощью метода термической активации трития. В работе использовали суспензию наноалмазов (SDND, PlasmaChem), химический состав охарактеризовали с помощью ИК-спектроскопии после предварительного высушивания.

Получены изотермы адсорбции амикацина и левофлоксацина на наноалмазах. Показано, что связывание обоих препаратов с поверхностью наноалмазов достигает 100 мг/г. Полученные адсорбционные комплексы охарактеризовали с помощью динамического светорассеяния и ИК-спектроскопии. Показано, что электрокинетический потенциал, который для исходного наноалмаза составляет -30 мВ, возрастает с увеличением поверхностной концентрации амикацина и в предельном значении (около 100 мг/г) нейтрален. В случае левофлоксацина, электрокинетический потенциал практически не меняется.

Отметим, что в присутствии альбумина с поверхности наноалмаза антибиотики постепенно десорбируются, что открывает перспективы использования таких композитов для создания лекарственных средств на основе наноалмаза.



ПОДСЕКЦИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

I

(МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СПЕКТРОСКОПИЯ, ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ)

Жюри:

Ларин Александр Владимирович, *д.х.н., в.н.с. (председатель)*

Клещина Надежда Николаевна, *к.х.н. (секретарь)*

Безруков Дмитрий Сергеевич, *к.ф.-м.н., доц.*

Боченкова Анастасия Владимировна, *к.ф.-м.н., доц.*

Ермилов Александр Юрьевич, *к.х.н., с.н.с.*

Колесникова Инна Николаевна, *к.х.н., ст. преп.*

Курамшина Гульнара Маратовна, *д.х.н., в.н.с.*

Пазюк Елена Александровна, *д.ф.-м.н., проф.*

Столяров Андрей Владиславович, *д.ф.-м.н., зав. каф. лазерной химии*

Шишков Игорь Федорович, *д.х.н., в.н.с.*

Хренова Мария Григорьевна, *д.ф.-м.н., проф.*



Изучение структуры молекулы 3,3,6-триметил-1,5-диазабцикло[3.1.0]гексана в газовой фазе

Агеев Г.Г.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: g26wanderer@gmail.com

Производные 1,5-диазабцикло[3.1.0]гексана (ДАБГ) важны как в прикладной химии в качестве высокоэнергичных топливных материалов [1], так и для фундаментальной науки за счёт необычного конформационного поведения [2]. Целью данной работы является изучение равновесной структуры молекулы 3,3,6-триметил-1,5-диазабцикло[3.1.0]гексана (ТМДАБГ) методом газовой электронографии (ГЭ) с использованием квантово-химических (КХ) расчётов.

Исходные геометрические параметры молекул получены и оптимизированы с помощью КХ расчётов, проведённых в приближениях V3LYP/сс-PVTZ и MP2/aug-сс-PVTZ. В обоих случаях получены квадратичные силовые поля, построены поверхности потенциальной энергии в зависимости от угла складчатости цикла θ между плоскостями C2C3C4 и C2N1N5C4, а в приближении V3LYP/сс-PVTZ также рассчитаны кубические поля. Расчёт показывает наличие двух равновесных форм симметрии C_s в конформациях «ванна» и «кресло». Согласно этим расчётам «кресло» ниже по энергии, чем «ванна» на 0,6 и 1,5 ккал/моль в приближениях V3LYP/сс-PVTZ и MP2/aug-сс-PVTZ, соответственно.

Дифракционные картины получены на приборе ЭГ–100М при температуре 294 К. Структурный анализ выполнен в рамках статической модели (приближение малых колебаний). Получена кривая радиального распределения. Факторы рассогласования $R_f = 6,89$ и $5,98$ между теоретической и экспериментальной кривыми $sM(s)$ в приближениях V3LYP/сс-PVTZ и MP2/aug-сс-PVTZ при соотношении «ванна» : «кресло» 19% к 81% и 26% к 74%, соответственно. После анализа экспериментальных данных замечено, что при конформационном переходе «ванна» – «кресло» сильно увеличивается длина связи N-N: от 1.518(2) Å до 1.552(2) Å, если изначальное приближение было MP2/aug-сс-PVTZ и от 1.501(2) Å до 1.526(2) Å в случае V3LYP/сс-PVTZ, соответственно. Экспериментальные параметры r_e конформаций «ванна» хорошо согласуются с аналогичными параметрами для молекулы 6-триметил-1,5-диазабцикло[3.1.0]гексана [3]. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-33-90274 и № 20-03-00747.

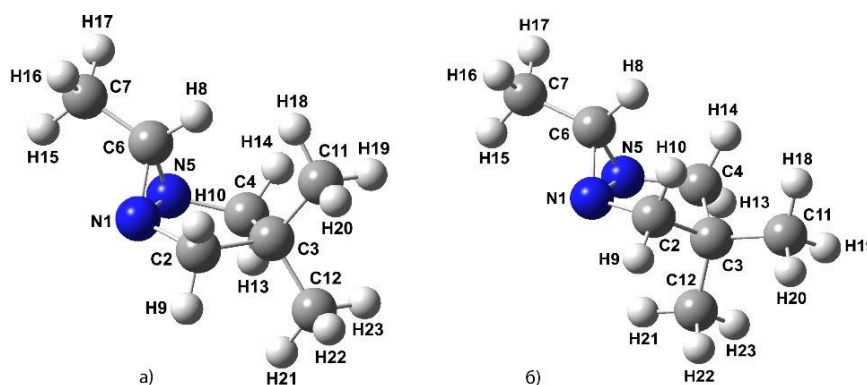


Рисунок 1. Структура молекулы ТМДАБГ в конформациях «ванна» (а) и «кресло» (б).

Литература

1. X. Zhang, L. Shen, Y. Luo, et. al. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, V. 56, P. 2883–2888.
2. Yu.V. Vishnevskiy, J. Schwabedissen, A.N. Rykov, et. al. // *J. Phys. Chem. A*, 2015, V. 119, P. 10871–10881.
3. L. S. Khaikin, G. G. Ageev, O. E. Grikina, et. al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, V. 22, P. 22477–22492.



Молекулярное моделирование доставки нуклеофила в активный центр пенициллинацилазы и реакционной способности комплекса ацилфермента с 6-аминопенициллановой кислотой

Архипова Т.И.¹, Кирилин Е.М.²

Студент, 6 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Научно-исследовательский институт физико-химической биологии имени А.Н.Белозерского, Москва, Россия*

E-mail: arxipova.t.i@gmail.com

Пенициллинацилаза из *Escherichia coli* известна как катализатор гидролиза и синтеза амидной связи в бета-лактамных антибиотиках. В ходе реакции, катализируемой пенициллинацилазой, образуется промежуточный ацилфермент, который может гидролизоваться или в присутствии добавленного нуклеофила 6-аминопенициллановой кислоты (6-АПК) превращаться с образованием продуктов ацильного переноса, так называемых полусинтетических пенициллинов.

В данной работе для исследования пути доставки молекулы 6-АПК в активный центр, процесса связывания нуклеофила с ацилферментом и реакционной способности образующегося комплекса ацилфермент-нуклеофил использовали молекулярное моделирование с применением метадинамики (метод well-tempered). В качестве стартовых были взяты структуры пенициллинацилазы дикого типа, а также ее мутантов α S149K и β T384N с терминальным фенилацетилсеринем β -цепи. В качестве коллективных переменных при моделировании были выбраны $\{x, y, z\}$ координаты центра масс нуклеофила, при характеристике реакционной способности комплекса ацилфермента с нуклеофилом методами QM/MM-метадинамики выбирали стартовые структуры в соответствии с минимумами энергии связывания. В расчетах квантовой части использовали полуэмпирический гамильтониан PM6. Все расчеты проводили в связке программных пакетов AMBER+PLUMED.

Проведенное моделирование позволило идентифицировать основные места связывания нуклеофила по пути доставки в активный центр и установить роль аминокислотного остатка α R145 в координации аминогруппы 6-АПК для нуклеофильной атаки. Показано, что введение исследованных одиночных мутаций оказывает существенное влияние на взаимодействие пенициллинацилазы с 6-АПК. Обнаружено более эффективное связывание нуклеофила в активном центре мутантной формы α S149K: если в ферменте дикого типа 6-АПК взаимодействует с остатками α R263, β T384, β K455, β Y27, β W370 и β S386, то при введении мутации α S149K изменяется заряд на поверхности белка и доставка нуклеофила происходит по противоположной стенке канала с участием остатков α R263, β K149, β W26, β Y27, β N241 и β N388. Введение мутаций меняет также ориентацию α R145 относительно остатков β F24 и β Y31, определяющих переход между закрытой и открытой конформациями активного центра фермента.

Работа выполнена с использованием вычислительного кластера Ломоносов-2 Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В.Ломоносова [1].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-04-01119).

Литература

1. Voevodin V. et al. "Lomonosov-2": Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science), V. 3, Boca Raton, USA, CRC Press, 2019.



Сравнительный анализ ансерина и баленина

Балашов Е.В.¹, Курбатова М.С.²

Студент, 3 курс бакалавриата

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов имени Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, Россия

E-mail: egorka2001@outlook.com

Известно, что в водном растворе при pH = 7-7.4 молекулы ансерина (β -аланил-1-метил-гистидин) и баленина (β -аланил-3-метил-гистидин), которые отличаются между собой лишь положением алкильной группы в кольце, могут существовать в двух формах – катионной и цвиттер-ионной. В настоящей работе выполнены квантово-химические расчеты [DFT/B97D/6-311++G(3d,3p)] ансерина (β -аланил-1-метил-гистидин) и баленина (β -аланил-3-метил-гистидин), в виде как цвиттер-иона, так и катиона (см. рисунок 1). Для учета сольватационных эффектов использована модель предельной поляризации Томаси – РСМ. Для оптимизированных нами структур проведен анализ нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено.

Межатомные расстояния в полученных конфигурациях цвиттер-ионов совпадают с аналогичными значениями в кристаллических пептидах с точностью до 0.01 Å. Приблизительно плоская конфигурация пептидного фрагмента HNCO сохраняется как в кристалле, так и в полярном растворителе. Валентные углы не претерпевают значительных изменений.

Для всех четырех оптимизированных структур выполнен NBO-анализ. Заметно лишь тонкое различие в зарядах на атомах азота имидазольного фрагмента, что является результатом перераспределения заряда.

Сравнив полные электронные энергии ансерина и баленина, нам удалось выявить, что наиболее выгодным для метильного радикала является 1-положение (ансерин). Разница в энергиях цвиттер-ионных форм двух дипептидов составила 1.61 ккал/моль. Энергии катионов ансерина и баленина практически одинаковы.

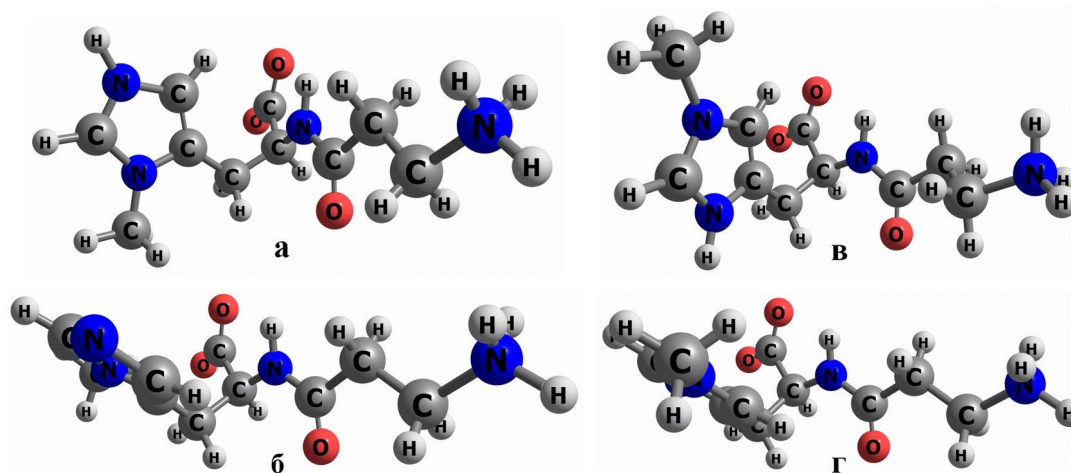


Рисунок 1. Оптимизированные структуры: а) катион ансерина; б) цвиттер-ион ансерина; в) катион баленина; г) цвиттер-ион баленина димера фосфатидилхолина.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90223.



Квантово-химическое моделирование адсорбции CO и O₂ на тиолатных кластерах золота, допированных атомами меди и серебра

Бандурист П.С.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: banduristpavel@gmail.com

Перспективными катализаторами окисления CO являются нанесенные наночастицы золота, проявляющие каталитическую активность даже при низких температурах [1]. Одним из способов увеличения каталитической активности наночастиц золота является их допирование другими металлами (Cu, Ag). Исследование структур биметаллических наночастиц и понимания механизма на Au-Cu и Au-Ag системах представляет важную задачу.

Целью данной работы было квантово-химическое моделирование допирования кластера Au₂₀(SCH₃)₁₆ атомами меди и серебра, изучение влияния гетероатома на активацию CO и O₂. Тиолатные кластеры золота являются популярным объектом исследования, так как используя их в качестве прекурсора для приготовления гетерогенного катализатора можно добиться наличия на поверхности кластеров определенного размера и структуры. Проведенное квантово-химическое моделирование адсорбции O₂ и CO на Au₂₀(SCH₃)₁₆ и Au₂₀(SCH₃)₁₆/CeO₂ показало, что адсорбция O₂ и CO возможна лишь при активации кластера путем удаления лигандов [2]. Мы предположили, что введение в состав Au₂₀(SCH₃)₁₆ меди или серебра может изменить его адсорбционные свойства.

Гипотезу проверяли в рамках квантово-химического подхода. Оптимизация структур Au₁₉X(SCH₃)₁₆, O₂Au₁₉X(SCH₃)₁₆, COAu₁₉X(SCH₃)₁₆ (X=Cu, Ag) и расчет относительных энергий были проведены методом функционала плотности с использованием функционала PBE96 в полноэлектронном релятивистском базисе в программе «Природа». Возможные изомеры допированного Au₁₉X(SCH₃)₁₆ были построены путем размещения гетероатома в ядре или в оболочке кластера. Согласно полученным данным, медь может присутствовать как в ядре, так и в оболочке кластера. Серебро наиболее вероятно находится в ядре. Из анализа плотности электронных состояний биметаллического кластера следует, что допирование медью сдвигает плотность d-состояний Au₁₉Cu(SCH₃)₁₆ ближе к уровню Ферми. При допировании кластера атомом серебра подобного сдвига не происходит.

Проведено моделирование адсорбции CO на Au₁₉X(SCH₃)₁₆. Показано, что присутствие меди способствует увеличению энергии адсорбции CO (64 кДж/моль), в отличие от серебра (12 кДж/моль). Энергия адсорбции O₂ составляет 22 кДж/моль для Au₁₉Cu(SCH₃)₁₆ и 15 кДж/моль для Au₁₉Ag(SCH₃)₁₆.

Таким образом, допирование кластера Au₂₀(SCH₃)₁₆ атомом меди способствует адсорбции CO и O₂ и дальнейшему окислению CO.

Литература

1. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0° C // Chem. Lett. 1987, V. 16, P. 405-408.
2. Pichugina D.A., Nikitina N.A., Kuzmenko N.E. On the mechanism of the reaction between thiolate-protected gold clusters and molecular oxygen: what is activated? // J. Phys. Chem. C. 2020, V. 124, P. 3080-3086.





Эволюция полос оранжевой системы FeO в лазерной плазме при пониженном давлении

Бегларян Б.Г., Закускин А.С.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: b_beglaryan13@mail.ru

Актуальной задачей метеоритики является регистрация и интерпретация спектров излучения болидов при их вхождении в земную атмосферу как с целью изучения их состава, так и для исследования процессов горения в верхних слоях атмосферы. Так как большинство метеоритов содержат железо, то особый интерес представляет изучение эмиссии железа и его оксидов. Наиболее яркими молекулярными полосами обладает оранжевая система FeO в диапазоне 530 – 680 нм, а для болида Бенешев получены эмиссионные спектры в этом диапазоне на различных высотах [1]. Отдельный интерес представляют возможные пути образования молекул в газоплазменном облаке болида - в результате взаимодействия железа с кислородом воздуха на его периферии, или при разложении метеорного вещества, а также, данные о наличии термодинамического равновесия. В качестве источника для лабораторного моделирования широко используется лазерно-индуцированная плазма. Свойства лазерной плазмы, образующейся при воздействии мощного импульсного лазерного излучения на поверхность твердой мишени, существенно варьируются в зависимости от давления окружающей среды, а также в ходе эволюции самой плазмы. Такая особенность, а также диапазон типичных значений температуры (0.2 - 4 эВ) и электронной плотности ($10^{15} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) лазерной плазмы делают ее многообещающим объектом для изучения излучения от различных плазменных источников в космическом пространстве и атмосфере. Таким образом, целью данной работы является изучение эволюции полос оранжевой системы FeO в диапазоне 550-640 нм в спектрах лазерной плазмы при давлениях, соответствующих различным высотам наблюдения болида Бенешева.

В ходе работы были получены эмиссионные спектры лазерной плазмы при абляции Fe₃O₄ и хондрита при пониженном давлении (от 0.16 до 32 Торр). Для каждого из полученных спектров были определены интенсивности молекулярных полос FeO вблизи 592.33 и 626.05 нм, а также выполнено определение электронной температуры плазмы методом построения графика Больцмана по 25 атомным линиям железа в диапазоне 511 – 530 нм. Для спектров, полученных при давлении 3.75 Торр, было изучено распределение температуры и интенсивности эмиссионного сигнала по 7 пространственным зонам вдоль оси плазмы. Полученные данные показывают, что образование FeO в плазме происходит с участием кислорода из материала мишени, а не из окружающей атмосферы. Также, наблюдается рост рассчитанной электронной температуры с увеличением задержки наблюдения, что может говорить об отсутствии локального термодинамического равновесия в плазме при пониженном давлении. В то же время, более высокое относительное содержание молекул (при незначительном снижении абсолютной интенсивности) наблюдается на более поздних временах, что соотносится с имеющимися представлениями об эволюции лазерной плазмы и ее состава во времени.

Литература

1. Borovička J., Berezhnoy A.A. Radiation of molecules in Benešov bolide spectra // Icarus. 2016. V. 278. P. 248-265.





Моделирование статистического процесса электронной эмиссии из основного состояния молекулярных анионов

Белецан О.Б., Бойченко А.Н.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: ol.beletsan2015@yandex.ru

Процессы, включающие формирование метастабильных электронных состояний молекулярных анионов, играют роль во многих областях науки и техники, начиная от астрофизики до биологии. В настоящее время механизмы образования таких состояний изучены мало из-за их малого времени жизни (порядка фемтосекунд). Фотоэлектронная спектроскопия (PE) молекулярных анионов в сочетании со спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (EEL) на нейтральных мишенях позволяют получить информацию о резонансных состояниях молекулярных анионов при их различных исходных геометрических конфигурациях. Особое внимание уделяется наличию низкоэнергетических электронов в спектрах PE и EEL при возбуждении в широком интервале энергий, что свидетельствует о существовании эффективных механизмов релаксации из резонансных в связанные электронные состояния. Целью данной работы является изучение механизмов образования низкоэнергетических электронов как при облучении молекулярных анионов фотонами, так и нейтральных молекул электронами.

В работе построена теоретическая модель и исследован один из каналов, приводящих к образованию низкоэнергетических электронов, – статистический процесс электронной эмиссии из колебательно-возбужденного основного электронного состояния анион-радикала нитробензола, образующегося в результате внутренней конверсии из электронно-возбужденных состояний аниона. Константы скорости термоионной эмиссии из колебательно-возбуждённых анион-радикалов нитробензола при различных энергиях были рассчитаны с использованием принципа детального равновесия. При моделировании процесса термоионной эмиссии были вычислены плотности колебательных уровней в молекуле и анион-радикале нитробензола с помощью BS алгоритма в модели независимых гармонических осцилляторов, а также сделан расчет микроканонической температуры электронной эмиссии. Получена оценка среднего времени жизни анион-радикала нитробензола при возбуждении с пороговой энергией ионизации (37 мкс), которая хорошо согласуется с экспериментальными данными (40 мкс). Полученные результаты позволили идентифицировать статистический канал в экспериментальных спектрах [1] и разделить несколько каналов эмиссии электронов, приводящих к образованию низкоэнергетических электронов.

Авторы выражают благодарность научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В.Ломоносова, а также вычислительного кластера, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана Российским научным фондом (грант №17-13-01276).

Литература

1. C. S. Anstöter и др., «Mode-Specific Vibrational Autodetachment Following Excitation of Electronic Resonances by Electrons and Photons», *Phys. Rev. Lett.* 124, 203401, 2020.





Влияние сверхкритических параметров состояния на пространственную структуру молекулы мефенамовой кислоты

Белов К.В.¹, Батиста де Карвальо Л.А.Е.², Киселев М.Г.¹, Ходов И.А.¹

Аспирант, 1 год обучения

¹ *Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

² *Университет г. Коимбра, Коимбра, Португалия*

E-mail: kyb@isc-ras.ru

Мефенамовая кислота (2- (2,3-диметилфенил) аминобензойная кислота) относится к группе фенамантов и обладает противовоспалительным, жаропонижающим и анальгезирующим действием. Представители группы фенамантов относятся к нестероидным противовоспалительным препаратам (НПВП) и до недавнего времени активно использовались в медицинской практике. Однако, исследование данного класса соединений является перспективным с точки зрения поиска новых полиморфных форм, которые вероятно найдут свое применение в качестве противосудорожных препаратов, за счет возможности не селективного блокирования работы рецепторов гамма-амино масляной кислоты. Это позволит рассматривать данные лекарственные препараты группы фенамантов в других областях медицины и фармацевтики.

Известно, что для некоторых лекарственных препаратов формирование той или иной полиморфной формы в значительной мере обусловлено преобладающей конформацией молекулы в насыщенном растворе [1]. Поэтому анализ конформационных равновесий является важным этапом на пути к получению новых полиморфных форм лекарственных препаратов. Доминирующая конформация молекулы в растворе может зависеть от ряда факторов, таких как температура, давление, используемый растворитель и т.д. Таким образом, целью данной работы было установление химической и пространственной структуры молекулы мефенамовой кислоты в растворе ДМСО-д6 и сверхкритическом флюиде scCO_2 для определения возможных механизмов нуклеации.

Для достижения поставленных задач основным методом анализа была выбрана спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В ходе работы определена химическая структура объекта исследования за счет использования комплексного подхода на основе 1D (^1H , ^{13}C) и 2D (HSQC, HMBC, TOCSY) методов ЯМР. Проведено отнесение резонансных сигналов в 1D спектрах к характеристическим группами в структуре молекулы. Полученные данные легли в основу дальнейшего анализа на основе спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY), используемого для установления пространственной структуры молекулы мефенамовой кислоты и расчета долей конформеров в ДМСО-д6 и scCO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракты № 01201260481 и № 0120095082), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06008) и Совет по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-662.2021.1.3). Эксперимент по ЯМР-спектроскопии был проведен на уникальной научной установке (<http://www.ckp-rf.ru/usu/503933/>) Г.А. Институт химии растворов им. Крестова Российской академии наук (ИХХ РАН) (Россия).

Литература

1. Khodov I.A. Determination of preferred conformations of ibuprofen in chloroform by 2D NOE spectroscopy // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2014, 65, 65-73.





Развитие методов расчета энергии вертикальной ионизации анионных хромофоров в водном окружении

Бойченко А.Н.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: antonibo@mail.ru

Фотоактивные белки широко используются в биоимиджинге в качестве флуоресцентных меток. Известно, что такие белки могут подвергаться фотоиндуцированному окислению, что ограничивает их практическое применение. Важнейшей характеристикой, лежащей в основе фотоокисления, является энергия вертикальной ионизации (VDE). Поэтому для интерпретации экспериментальных фотоэлектронных спектров хромофоров фотоактивных белков необходимы высокоточные методы оценки VDE. Целью данной работы являются развитие методов расчета энергии вертикальной ионизации молекулярных анионов в водном окружении.

В работе предложена методика оценки VDE молекулярных анионов в водном окружении с использованием многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений XMCQDPT2 в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов (EFP). Ранее нами была предложена методика оценки энергии вертикальной ионизации молекулярных анионов в водном окружении на примере хромофора зеленого флуоресцентного белка (GFP) с использованием молекулярной динамики и гибридного подхода на основе метода потенциалов эффективных фрагментов DFT/EFP. В данной работе проводится апробация данной методики на фенолят-ионе и хромофоре желтого фотоактивного белка (YFP). Сравниваются результаты, полученные в рамках двух подходов. Полученные энергии вертикальной ионизации (7,3 эВ для фенолят-иона и 6,6 эВ для хромофора YFP) хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют интерпретировать экспериментальные фотоэлектронные спектры. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что фотоокислительные свойства хромофора YFP в растворе аналогичны таковым в белковом окружении.

Автор выражает благодарность руководителю работы Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 20-33-90183) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В.Ломоносова.



**Теоретическое изучение клозо-боратных анионов вида $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=5-12$)****Власова Ю.С.¹**

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: zenziver61@gmail.com

Целью работы являлось теоретическое изучение незамещенных клозо-боратных анионов общего вида $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 5-12$). Полную оптимизацию геометрии всех рассматриваемых структур проводили на уровне теории $\omega B97X-D3/6-31++G(d,p)$ в пакете квантово-химических программ Orca 4.2.1 [1]. Матрица Гессе была вычислена численно для всех оптимизированных молекул с целью подтверждения того, что полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии (мнимые частоты отсутствуют во всех случаях).

Первоначально был проведен топологический анализ распределения электронной плотности на основе метода QTAIM, разработанного Р. Бэйдером [2], в программе Multiwfn (версия 3.7) [3]. Длина связи В-Н и такие дескрипторы электронной плотности, как индекс Вайберга, электронная плотность $\rho(r)$, лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho(r)$ и общая энергия в критической точке, соответствующей контакту В-Н коррелируют между собой. Топологический анализ распределения электронной плотности показал, что при увеличении размеров кластера длина связи В-Н и суммарная энергия связи в критической точке линейно уменьшается, значения дескрипторов электронной плотности типичны для ковалентных полярных контактов.

Были оценены заряды атомов клозо-боратных анионов вида $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 5-12$), используя методы Бейдера, NBO и Хиршфельда. По результатам вычисления зарядов по методу Бейдера атомы бора несут положительные заряды, тогда как водороды обладают отрицательным зарядом. Расчет методом NBO показал противоположную картину: атомы водорода имеют положительный заряд, а атомы бора – отрицательные. Метод Хиршфельда, в свою очередь, показал, что заряды на атомах бора и водорода имеют похожие значения. Несмотря на это, главные закономерности схожи. Для симметричных кластеров ($[B_6H_6]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$) заряды всех атомов бора идентичны. Для клозо-боратных анионов $[B_5H_5]^{2-}$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ самыми отрицательно заряженными атомами бора являются апикальные атомы. В случае аниона $[B_7H_7]^{2-}$ экваториальные атомы бора самые отрицательно заряженные. Для аниона $[B_8H_8]^{2-}$ характерны атомы бора с большим отрицательным зарядом в положениях В(5)-В(8). Атомы бора в апикальной позиции, в позиции В(8) и В(9) имеют самый большой отрицательный заряд в $[B_9H_9]^{2-}$. Для аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ в апикальной позиции В(8) и в позиции В(7) наблюдаются самые отрицательно заряженные атомы бора. Исходя из средних зарядов атомов бора и водорода в кластере были построены зависимости заряда атома от размера кластера, показавшие, что заряд на атомах бора и водорода при увеличении кластерного аниона становится более положительным.

Благодарности: автор выражает благодарность за методическое руководство работой Клюкину И.Н. (ИОНХ РАН) и Новикову А.С. (СПбГУ).

Литература

1. Neese F. The ORCA program system. WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. № 2(1). P. 73–78.
2. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford University Press: Oxford. 1990.
3. Lu T., Chen F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer // J. Comp. Chem. 2011. № 33(5). P. 580–592.





**Моделирование формы полос в спектрах поглощения
флуоресцентного красителя Fura-2 в зависимости от окружения
Волдаева О.Н.¹, Кусочек П.А.², Клещина Н.Н.²**

Студент, 1 курс магистратуры

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: olya.vold@gmail.com

Fura-2 – флуоресцентный краситель, широко используемый для визуализации свободных ионов Ca^{2+} внутри клетки. Так, например, с его помощью изучают осцилляции концентрации ионов Ca^{2+} внутри тромбоцитов, что в свою очередь позволяет больше узнать о процессах сигнализации в этих клетках.

Fura-2 является полиаминокарбоновой кислотой, в составе которой находится 5 карбоксильных групп, которые могут образовывать хелатные комплексы с ионами Ca^{2+} . На способность данного красителя к комплексообразованию влияет pH, а также наличие других ионов в растворе. В итоге спектр поглощения и флуоресценции Fura-2 зависит от многих факторов, что затрудняет предсказание, в какой именно форме данный краситель находится в той или иной области клетки. Целью данной работы является установление основных факторов, влияющих на форму и положение спектров поглощения флуоресцентного красителя Fura-2 в различном окружении.

В работе предложена методика моделирования оптических свойств различных форм красителя Fura-2 в водном растворе с помощью методов молекулярной динамики и комбинированных методов квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) и написаны автоматизированные протоколы для анализа молекулярно-динамических траекторий и проведения КМ/ММ расчетов. Изучена конформационная подвижность Fura-2 в растворе при помощи молекулярно-динамического моделирования в NPT ансамбле при 300 К с использованием параметров силового поля CHARMM. Равновесные геометрические параметры выбранных структур получены методом КМ/ММ с использованием гибридного функционала PBE0/(aug)-cc-pVDZ в сочетании с параметрами силового поля CHARMM. Из анализа молекулярно-динамических траекторий был выбран ряд структур, для которых энергии вертикальных переходов были рассчитаны с помощью многоконfigurационной квазивырожденной теории возмущений в варианте XMCQDPT2/CASSCF/cc-pVDZ в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов.

Из полученных результатов сделан вывод о том, что свободная молекула красителя обладает большой конформационной подвижностью в водном растворе, в отличие от связанного состояния в комплексе с ионами Ca^{2+} . Анализ характера низколежащего электронно-возбуждённого состояния свидетельствует о наличии внутримолекулярного переноса заряда, что объясняет наблюдающийся экспериментально большой стоксов сдвиг и сильное влияние полярности среды на фотофизические свойства Fura-2. Установлено, что основной вклад в значительное уширение спектра поглощения Fura-2 в свободном виде вносит внутримолекулярное вращение аминокислотной группы сопряженной системы красителя в основном электронном состоянии. Сдвиг максимума поглощения в более коротковолновую область при связывании ионов Ca^{2+} молекулой красителя связан с нарушением сопряжения.

Авторы выражают благодарность научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана Российским научным фондом (грант №17-13-01276).



Первичное эхо в гибких полимерах с изолированными трёхспиновыми группами

Голубева И.Ю.

Студент, 1 курс магистратуры

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: irina.10.98golyb@yandex.ru

На основе ранее разработанной теории спада свободной индукции (ССИ) и первичного эха [1] предлагается теория первичного эха в гибких полимерах с изолированными группами из трех спинов с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия (ДДВ). Показана возможность использования общей теории спинового эха в многоспиновых системах [2]. Предлагается метод оценки влияния температуры на форму линии по интегральной интенсивности сигнала. Показано, что при повышении температуры не наблюдается разницы во влиянии одинаковых или произвольных постоянных ДДВ. Предложенная теория позволяет охарактеризовать ПЭ $A(t, \tau)$ и форму линии $F(\omega)$ в полимерах, содержащих выделенные трёхспиновые группы.

ССИ в линейных полимерах без зацеплений рассчитываются в модели Андерсона-Вейса с соответствующими корреляционными функциями молекулярных движений $k_i(\tau)$:

$$G_i(t) = \exp(-\omega_{loc}^2 \int_0^t (t-\tau) k_i(\tau) d\tau), i=1,2, \text{ где } \omega_{loc} - \text{среднее локальное поле, создаваемое на}$$

любом спине как спинами, принадлежащими выделенному сегменту, так и всеми остальными спинами цепи.

Для цепей с зацеплениями ССИ имеет вид [2]: $G_r(t) = G_1(t)G_2(t)G_{3c}(t)$, где

$$G_{3c}(t) = \int_1^N \int_0^{\pi/2} g(N, \theta, t) P(N) d \cos \theta dN, \quad k_3(\theta, N) = (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \ln N N^{-2} - \text{корреляционная}$$

функция, учитывающая движение цепи как целого.

В линейном полимере, содержащем выделенные трёхспиновые группы, ССИ выражается следующей формулой: $G(t) = G_3(t)G_r(t)$, где $G_3(t)$ – ССИ в системе трех спинов $\frac{1}{2}$ [1]. Аналогично выглядит выражение СЭ для всей спиновой системы:

$A(t, \tau) = A_3(t, \tau)A_r(t, \tau)$, где $A_r(t, \tau)$ – сигнал первичного эха в полимерах [2], который связан со спадом свободной индукции (ССИ) $G_r(t)$: $A_r(t, \tau) = G_r(t)^2 G_r(\tau)^2 / (G_r(t+\tau))$.

В ходе данной работы была получена формула первичного эха в линейных полимерах, содержащих выделенные трёхспиновые группы, смоделированы сигналы спада свободной индукции и солид-эха в линейных полимерах с группой трёх спинов $\frac{1}{2}$.

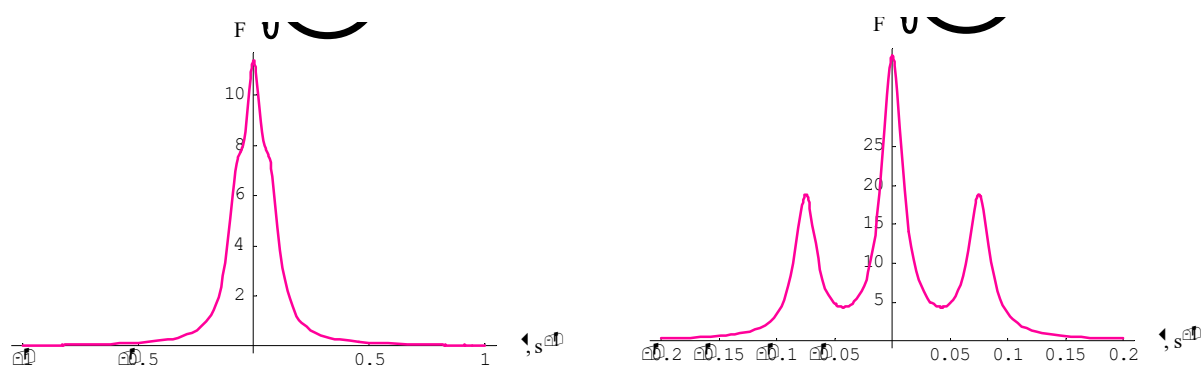


Рисунок 1. Форма линии при одинаковых константах ($N_0 = 20$, $\alpha = 0.05$, $\omega_{loc} = 0.01 \text{ c}^{-1}$, $b = 5 \cdot 10^{-4} \text{ c}$): а) сильное влияние ($\tau_c = 0.04 \text{ c}$); б) слабое влияние ($\tau_c = 0.01 \text{ c}$).

Литература

1. Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Golubeva I.Yu. // Applied Magnetic Resonance. 2020. № 51(2). P.155-163.
2. Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Kuzina A.N., Smirnov L.P. // Russian J. Phys. Chem. B. 2013. № 7. P. 170-176.

**Особенности ионизации и фрагментации органических люминофоров****Горелков О.П.,^{1,2} Ярыкин Д.И.²***Студент, 3 курс бакалавриата*¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия*²*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия**E-mail: oleg.gorelkov@gmail.com*

Люминофоры – вещества, способные к преобразованию поглощенной энергии в световое излучение. Люминофоры имеют широкий спектр практического применения, причем особое значение имеют органические люминофоры – молекулы с системой сопряженных связей. Они используются для регистрации ионизирующего излучения, применяются в противопожарных системах, в криминалистике, в косметической продукции, в качестве активной среды в лазерах, для флуориметрического анализа и люминесцентной дефектоскопии, а также в биологии и медицине [1].

Масс-спектрометрические методы широко применяются для выяснения механизмов ионизации органических молекул. Масс-спектрометрия с электронной ионизацией (ЭИ-МС) – исторически первый и до сих пор наиболее распространенный метод благодаря своей надежности и универсальности, основанный на возбуждении электронов молекулы внешним электронным пучком с дальнейшим образованием катион-радикала и фрагментацией. Масс-спектрометрия с лазерной десорбционной ионизацией (ЛДИ-МС) – быстрый, простой в использовании и подготовке образцов метод исследования, основанный на использовании коротких лазерных импульсов для «мягкой» ионизации исследуемого образца, что позволяет избежать значительной фрагментации крупных органических молекул [2].

Анализ проводился на приборе Shimadzu GCMS-TQ8040 в режиме прямого ввода, а также на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex 2 со встроенным времяпролетным масс-анализатором и азотным лазером (337 нм).

В настоящей работе рассматриваются спектры, полученные в условиях электронной ионизации и лазерной десорбционной ионизации, для N-[2-(4-оксо-4Н-бензо[d][1,3]оксазин-2-ил)фенил]-нафталин-2-сульфамида, 4-метил-N-[2-(4-оксо-4Н-бензо[d][1,3]оксазин-2-ил)фенил]-бензолсульфамида и 4-метил-N-[2-(4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-ил)фенил]-бензолсульфамида. Целью работы являлось выяснение особенностей ионизации и фрагментации указанных люминофоров при разных вариантах ионизации. Выявленные закономерности могут быть экстраполированы на анализ спектров соединений, имеющих сходные по структуре элементы.

Литература

1. Krasovitskii V.M., Bolotin V.M. Organic Luminescent Materials. Weinheim: VCH Publishers. 1989.
2. Карнаева А.Е., Ярцев С.Д., Полунина И.А., Буряк А.К. Скрининг продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина на поверхности шунгита методом масс-спектрометрии МАЛДИ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 2. С. 196–203.



**Моделирование электрических свойств самоорганизованных пленок молекул $C_{60}F_{18}$** **Горячевский А.В.***Аспирант, 3 год обучения**Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия**E-mail: goryachevsky94@gmail.com*

Молекулы фторида фуллерена $C_{60}F_{18}$, обладающие высоким электрическим дипольным моментом, при адсорбции на различных поверхностях образуют островковые пленки с гексагональной плотноупакованной структурой внутри нее [1,2]. Это открывает возможность создания переходных слоев на границе различных материалов с целью управления переносом заряда между ними и создания таким образом новых электронных устройств и элементной базы молекулярной электроники.

В данной работе были использованы данные по квантово-химическому расчету электрического поля молекулы $C_{60}F_{18}$ [3]. По рассчитанному распределению электростатического потенциала (ЭП) отдельной молекулы было промоделировано распределение ЭП кластеров молекул фторфуллерена, наблюдавшихся ранее в экспериментах [1,2]. Были получены двумерные срезы трехмерной пространственной карты ЭП для однослойных и многослойных кластеров молекул фторфуллерена. Моделирование островов показало, что ЭП данных структур является немонотонным и сильно осциллирует вблизи островковой структуры. Также промоделирован ЭП от разреженных структур, моделирующих разрозненные отдельные молекулы, адсорбированные на подложке. ЭП разреженного кластера осциллирует, начиная с более далеких расстояний, чем в случае плотноупакованного кластера.

Результаты данного моделирования показывают наличие ЭП вблизи разнообразных типов адсорбированных структур и его неоднородность и немонотонность, что говорит о возможности значительного воздействия на подложку со стороны пленки. Разные по структуре кластеры демонстрируют различный характер поведения ЭП вблизи поверхности подложки, что может быть использовано для управляемого изменения электронных свойств поверхности и создания на ней различных электронных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90246.

Литература

1. Bairagi K., Bellec A., Chumakov R.G. et al. STM study of $C_{60}F_{18}$ high dipole moment molecules on Au(111) // Surf. Sci. 2015. V. 641. P. 248–251.
2. Горячевский А.В., Суханов Л.П., Лебедев А.М. и др. Экспериментальное наблюдение островковых пленок полярных молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности высокоориентированного пиролитического графита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. №. 10. С. 52–59.
3. Суханов Л.П., Чумаков Р.Г., Горячевский А.В. и др. Исследование электронных и электрических свойств полярной молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 8. С. 30–37.





Строение и электронные спектры некоторых метанофуллеренов

Грачева С.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: grachevasof@gmail.com

Трифторметилпроизводные фуллерена C_{70} имеют общую формулу $C_{70}(CF_3)_n$. Число и мотив расположения трифтометильных групп приводит к формированию на каркасе фуллерена сопряженных π -систем разного размера и топологии, ответственных за электронные свойства соединений. Объектом исследования в данной работе является индивидуальный изомер трифторметилфуллерена, $C_s-C_{70}(CF_3)_8$, в котором 8 групп CF_3 расположены в экваториальной области молекулы фуллерена C_{70} таким образом, что остается 62π -электронная система. Дальнейшая функционализация $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с использованием реакций циклоприсоединения позволяет получать производные с различным мотивом расположения групп, что существенно влияет на электронные свойства получаемых соединений.

В нашей работе была подробно исследована реакция циклопропанирования, основанная на присоединении карбенов, термически генерируемых из тозилгидразонов кетонов. Реакция $C_s-C_{70}(CF_3)_8$ с тозилгидразоном 4,4'-диметоксибензофенона привела к образованию трех основных изомерным моноаддуктов общей формулой $C_{70}(CF_3)_8CX_2$, которые были выделены в индивидуальном виде методом ВЭЖХ. Строение преобладающего изомера (рисунок 1) было установлено ранее [1]. Циклопропановый фрагмент аннелируется к экваториальной [5,6]-связи, что приводит к разделению исходной π -системы на две изолированные подсистемы: 28π - и 32π -электронные.

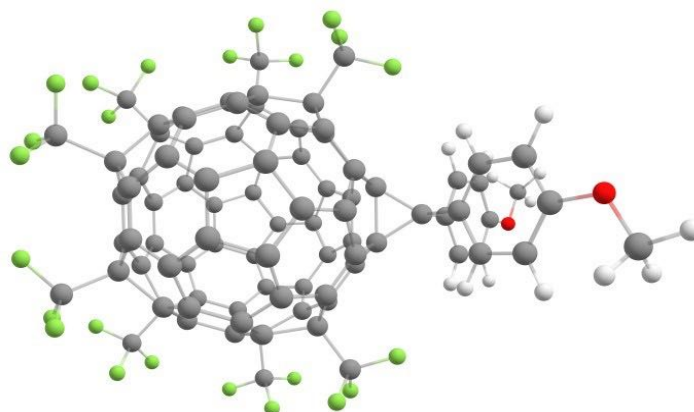


Рисунок 1. Основной продукт реакции – экваториальный [5,6]-аддукт.

Строение еще двух доминирующих моноаддуктов было предложено на основании данных спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазонах, а также ЯМР 1H и ^{19}F . Электрохимические свойства выделенных изомеров исследованы методом циклической вольтамперометрии. Для экваториального моноаддукта зарегистрирован спектр ЭПР анион-радикала, сгенерированного химически с использованием декаметилкобальтоцена. Исследованы флуоресцентные свойства различных изомеров, определены квантовые выходы. Результаты исследований обсуждены с использованием квантово-химических расчетов методами DFT и TD-DFT.

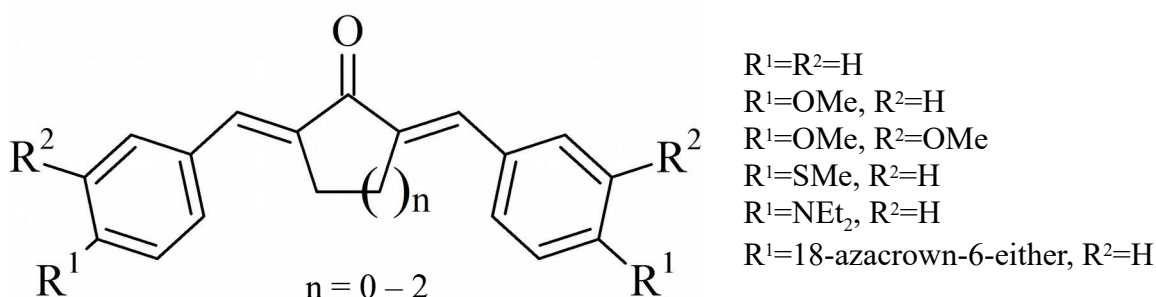
Литература

1. Rybalchenko A. V. et al. Electron affinities of [5, 6]-open and [5, 6]-closed adducts of trifluoromethylfullerene $C_s-C_{70}(CF_3)_8$: even one bond matters! // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 191. – P. 980-986.



Фотоника кросс-сопряженных диенов на основе циклоалканов**Гутров В. Н.¹, Захарова Г. В.¹, Нуриев В. Н.², Громов С. П.^{1,2}***Аспирант, 4 год обучения*¹*Центр фотохимии РАН ФГУ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН
119421, Москва, ул. Новаторов, 7а, кор.1*²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова 119232, Москва,
Воробьевы горы, 1**E-mail: vngutrov@gmail.com*

В настоящее время кросс-сопряженные диеноны привлекают внимание широкими возможностями применения, прежде всего в биологии и медицине [1]. Важным свойством данного класса соединений является их способность участвовать в реакциях [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) [2]. Возможностью протекания ФЦП и стереоселективностью реакции можно управлять с помощью супрамолекулярной предорганизации двойных связей для создания определенной геометрии димера. Склонность данного класса соединений к интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние делает его перспективным для использования в качестве сенсibilizаторов синглетного кислорода в фотодинамической терапии рака. Понимание фотохимических превращений в кросс-сопряженных диенонах требует детального исследования их свойств.

Структуры исследуемых соединений

В настоящей работе приведены результаты исследований фотоники диенононов с различными размерами центрального цикла, с различными электрондонорными заместителями. Измерения были проведены в растворителях различной полярности. При импульсном лазерном фотовозбуждении наблюдали интеркомбинационный переход в триплетное состояние, а также образование стабильного продукта фотохимической реакции В. Продукт В обнаруживает способность к фотоиндуцированному переходу в исходный диенон, и, тем самым, проявляет фотохромные свойства данного класса соединений. В присутствии экзогенного донора (аскорбиновая кислота) и акцепторов электрона (антрахинон, метилвиологен) наблюдали сокращение времени жизни триплетного состояния диенона и образование продуктов окислительно-восстановительной реакции, что указывает на способность данных соединений к реакции фотоиндуцированного переноса электрона.

Литература

1. Zou, Q., Zhao, H., Zhao, Y., Fang, Y., Chen, D., Ren, J., Wang, X., Wang, Y., Gu, Y., Wu, F. Effective Two-Photon excited photodynamic therapy of xenograft tumors sensitized by water-soluble bis(arylidene)cycloalkanone photosensitizers// J. of Med. Chem., 2015, T. 58, N. 20, pp. 7949-7958.
2. Fomina, M. V., Kurchavov, N. A., Freidzon, A. Ya., Nuriev, V. N., Vedetnikov, A. I., Strelenko, Y. A., Gromov, S. P. Self-assembly involving hydrogen bonds. Spectral properties and structure of supramolecular complexes of bis-aza-18-crown-6-containing dienones with alkanediammonium salts// J. of Photochem. and Photobiol., 2020, V. 402, N. 112801.

Спектральные и фотохимические свойства протонированной формы несимметричного бифотохромного соединения на основе стирилбензо[f]хинолина с оксиметиленовой мостиковой группой

Дозморов С.А.^{1,2}

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: sergey_dozmorov@mail.ru

Исследованы фотофизические и фотохимические свойства протонированной формы несимметричного бифотохромного соединения **I**, в котором в качестве фотохромов выступают производные 3-стирилбензо[f]хинолина (SBQ). В протонированной форме **I** наблюдается межфотохромный перенос энергии, эффективность которого, по данным флуоресцентной спектроскопии, составляет 92%. Под действием света происходит реакция фотоизомеризации SBQ-фотохромов. Кроме того, при длительном облучении протонированной формы соединения **I** наблюдаются дополнительные побочные реакции. Масс-спектрометрическое исследование показало, что основными реакциями являются разрыв эфирной связи $\text{CH}_2\text{-O}$ между двумя SBQ фотохромами и присоединение молекулы этанола к этиленовой группе одного из фотохромов (см. рисунок 1 ниже).

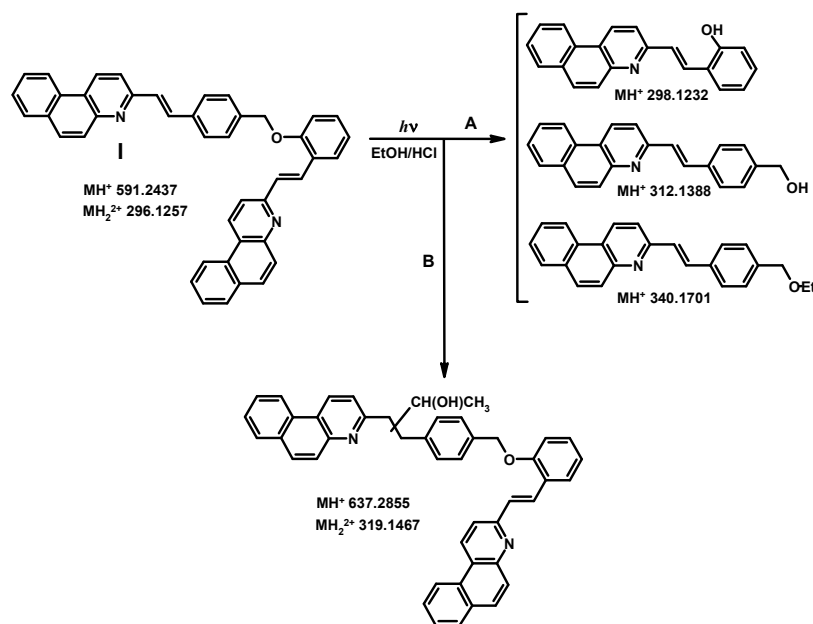


Рисунок 1. Основные пути фотоинициированной деструкции протонированной формы соединения **I**.

Работа выполнена по теме Государственных заданий программы фундаментальных исследований Российской Академии наук на 2013-2020 гг. № Государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7.

**DFT-моделирование процесса S-тиолирования L-цистеина в присутствии серосодержащих ионов**

Долгов Г.Д., Хасанова В.А.

Студент, 2 курса бакалавриата

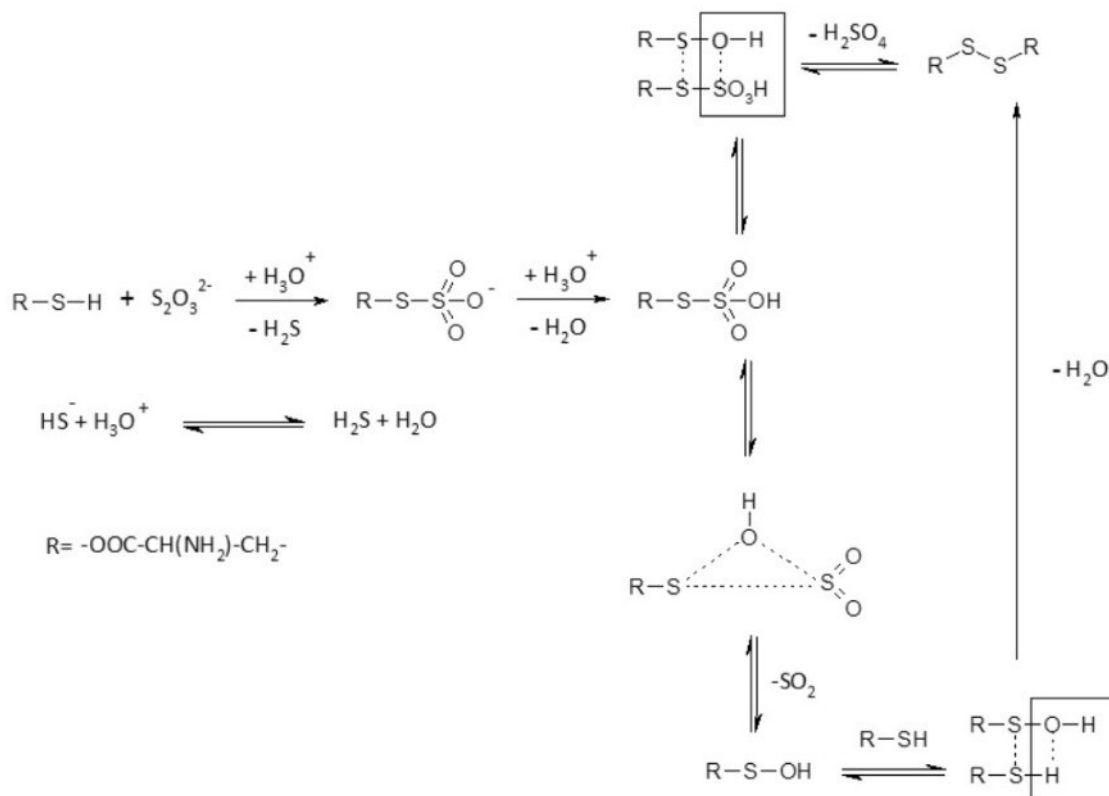
Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: hasanova53@yandex.ru

Биологическая активность белков, пептидных гормонов и других производных веществ в первую очередь определяется пространственной организацией третичной структуры. Один из важнейших факторов, способствующих её образованию, — S-тиолирование цистеина, входящего в полипептидную цепь. Кроме того, антиоксидантная способность тиолов задаёт направление исследований не только в области синтеза противоопухолевых препаратов, но и в пищевой промышленности.

Окисление тиолсодержащих соединений играет ключевую роль в биохимии и выполняет очень широкий спектр функций, включая передачу сигнала, регулирование активности ферментов, белковых каналов, а также антиоксидантных реакций.

В данной работе, на основании экспериментальных и теоретических (методы B3LYP и M06-L с базисным набором 6-311+G(d,p)) исследований была предложена схема механизма реакции окисления L-цистеина до L-цистина в присутствии тиосульфат-ионов.



Согласно предложенной схеме, первоначально к L-цистеину присоединяется $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ с образованием L-CysSO₃H и выделением H₂S. По-видимому, данная стадия является лимитирующей ввиду стерически затрудненного иона. L-CysSO₃H может переходить в L-CysSOH с выделением SO₂, а также вступать в реакцию с исходным L-цистеином. Подобное взаимодействие, по-видимому, приводит к образованию основного продукта реакции — L-цистина [1]. Кроме того, мы полагаем, что CysSO₃H реагирует по второму пути — взаимодействует с ранее образовавшимся L-CysSOH, образуя L-цистин.

Литература

1. Khavani M., Izadyar M., Reza Housaindokht M. Quantum chemistry study on the mechanism of oxidation of cysteine to cystine using hydrogen peroxide // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2015. Vol. 190, № 10. P. 1680–1691.



Конформационное равновесие 1-фенилпиперидин-4-она

Ерошин А.В.

Студент, 2 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: Alexey.Yeroshin@yandex.ru

Проведено квантово-химическое и электронографическое исследование структуры 1-фенилпиперидин-4-она **1**, который может существовать в виде двух конформеров: аксиального и экваториального (рис. 1а). Особенностью конформационного состава данной молекулы по сравнению с бескислородным 1-фенилпиперидином [1] является увеличение относительной стабильности аксиальной формы до 46-67 %. При этом при температуре выше 298 К конформационный состав, рассчитанный различными методами квантовой химии, почти не зависит от температуры, в то же время при снижении температуры увеличивается доля экваториального конформера (рис. 1б).

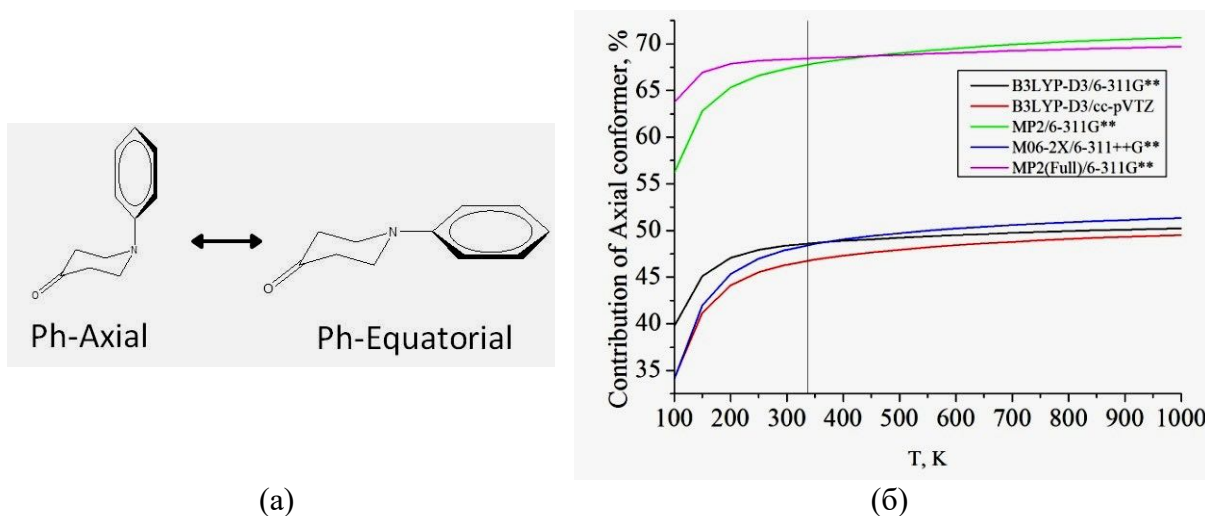


Рисунок 1. (а) Конформеры молекулы **1**; (б) температурная зависимость концентрации аксиального конформера в газовой фазе, полученная на основании квантово-химических расчетов. Вертикальная линия соответствует температуре совместного электронографического/масс-спектрометрического (ЭГ/МС) эксперимента.

Относительная стабилизация аксиального конформера N-замещенных производных пиперидина при введении электроноакцепторного заместителя в положение 4 отмечено в работе [2].

В отличие от результатов DFT расчетов, метод MP2/6-311G** предсказывает наличие симметрии C_s для аксиального конформера, что обеспечивает наиболее эффективное перекрытие неподеленной пары азота и π -ароматической системы бензольного кольца, что повышает стабильность аксиального конформера.

Предварительный структурный анализ данных выполненного ЭГ/МС эксперимента показал, что доля аксиальной формы при $T = 337(10)$ К близка к 40 %.

Научный руководитель д.х.н. Шлыков С.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2020-0007.

Литература

1. Shlykov S.A., Phien T.D., Gao Y., Weber P.M. Structure and conformational behavior of N-phenylpiperidine studied by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations // J. Mol. Struct. 2017, №1132. p. 3–10.
2. Brouwer A.M., Krijnen B. Effects of Through-Bond Electron Donor-Acceptor Interaction on the Nitrogen Inversion Potential in Piperidine Derivatives. A Quantum-Chemical Study // J. Org. Chem. 1995, №.60(1). p. 32–40.



Групповые заряды, энергии и объемы конформеров D- и L- цистеина

Завилейская В.А.

Студентка, 1 курс магистратуры

Тверской государственный университет,

Химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: v.a.zavileyskaya@gmail.com

Методом ВЗLYP получено распределение электронной плотности $\rho(r)$ четырех стереоизомеров цистеина: две L-формы (с наличием водородных взаимодействий N[⋯]H и O[⋯]H молекула I, без – II) и два D-конформера (с N[⋯]H - III, без - IV). Групповые заряды $q(R)$, объемы $V(R)$ и электронная энергия $E(R)$ суммированы из параметров соответствующих атомов, полученных в постулатах «квантовой теории атомов в молекулах» [1] с помощью программы AIMALL [2]. Энергии групп пересчитаны в относительные $\Delta E(R)$, параметры $q(R)$, $V(R)$ и $\Delta E(R)$ сведены в Таблицу. Ранее некоторые внутримолекулярные слабые взаимодействия (ВМСВ) рассматривались в [3].

Внутримолекулярное слабое взаимодействие N[⋯]H изомеров I и III сформировано атомом водорода из COOH и азотом NH₂. ВМСВ O[⋯]H в I образовано H тиогруппы и кислородом карбоксильной. Наличие ВМСВ подтверждено сигнатурой критической точки (3; -1) связевых путей O[⋯]H и N[⋯]H.

Таблица. Заряд $q(R)$, относительная энергия $E(R)$ и объем $V(R)$ групп L- и D-цистеина.

$q(R)$, а.е.					
молекула	NH ₂	CH	COOH	CH ₂	SH
I	-0,316	0,398	-0,107	0,011	0,014
II	-0,294	0,409	-0,136	0,046	-0,025
III	-0,350	0,446	-0,144	0,074	-0,026
IV	-0,303	0,441	-0,141	0,032	-0,029
$\Delta E(R)$, кДж/моль					
I	40	0	60	0	30
II	80	30	0	20	10
III	0	80	20	50	0
IV	50	60	20	0	10
$V(R)$, Å ³					
I	25,74	13,62	45,24	23,02	38,04
II	26,52	13,82	45,80	22,61	38,70
III	26,02	13,44	46,33	22,41	38,30
IV	26,40	13,44	46,26	22,69	38,58

Отмечены меньшие значения зарядов групп COOH и SH в D- формах по сравнению с L-изомерами (Таблица). Понижение $q(\text{NH}_2)$ в I и III вызвано оттоком доли электронной плотности ($\rho(r)$) водорода группы COOH вдоль N[⋯]H в атомный бассейн NH₂. Присутствие ВМСВ N[⋯]H стабилизирует NH₂ – ее энергия понижается, это сопровождается уменьшением $V(\text{NH}_2)$. Наличие ВМСВ O[⋯]H в I объясняет отток $\rho(r)$ от SH в атомный бассейн COOH, вследствие которого заряд SH повышается, а её объем становится значительно меньше по сравнению с $V(\text{SH})$ структур II, III и IV. При этом наибольшая стабильность SH найдена для соединения III, поскольку только в этом случае электронная энергия SH минимальна ($\Delta E(\text{SH}) = 0$ кДж/моль).

Литература

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. 2001.
2. AIMAll (Version 11.09.18. Professional). Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).
3. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Слабые взаимодействия в диметиланилине и его производных // Журнал структурной химии. 2020, Т. 61. №12. С. 1951-1957.





Моделирование влияния π -стэкинг взаимодействий на энергию вертикальных переходов в органических хромофорах GFP-подобных белков в газовой фазе и белках

Захарова Т.М., Мулашкин Ф.Д., Булавко Е.С.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: tatdetekt18@gmail.com

Флуоресцентные биомаркеры имеют широкое применение в области визуализации процессов в живых клетках. Для разработки новых и эффективных вариантов необходимо исследовать фотофизические свойства уже известных флуоресцентных белков типа GFP и его красных, желтых и других аналогов. Один из способов изменения полос поглощения и флуоресценции - создание π -стэкинга фенильного фрагмента хромофора с соседними ароматическими группами [1].

В представленной работе проведено изучение влияния π -стэкинг взаимодействий на энергию вертикальных переходов в изолированных хромофорах белков RFP, mOrange, wasCFP и GFP. В недавних исследованиях [2] показано, что для хромофора белка GFP энергия вертикального электронного перехода прямо пропорциональна вариации дипольного момента молекулы. В связи с этим, в настоящей работе исследовалась взаимосвязь этих двух параметров для модельных систем с различными ароматическими молекулами в качестве π -стэкинг партнера. Все квантовохимические расчёты выполнены в базе *cc-pvdz* в программном пакете *Firefly*.

Методом MP2 получены равновесные значения геометрических параметров модельных систем. С помощью расчетов методом CIS был проведен отбор орбиталей для активного пространства. Их оптимизация выполнена многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном пространстве активных орбиталей CASSCF. Вертикальные энергии возбуждения $S_{0,\min} \rightarrow S_1$ рассчитаны в рамках метода квазивырожденной теории возмущений XMCQDPT2 с различной размерностью эффективного гамильтониана. Значения вариации дипольного момента систем рассчитаны в программном пакете *Multiwfn* на основе электронной плотности основного и возбужденного состояний.

После моделирования комплексов хромофоров в газовой фазе, были получены структуры желтых и зеленых GFP-подобных белков: Venus, Citrin, eGFP и др. Проведена оптимизация и расчет молекулярно-динамических траекторий для последующего изучения.

Полученные в ходе моделирования результаты показали, что энергия вертикального электронного перехода линейно зависит от вариации дипольного момента для изученных модельных систем с хромофорами белков RFP, mOrange, wasCFP, GFP [3].

Литература

1. Chica R.A., Moore M.M., Allen B.D., Mayo S.L. Generation of longer emission wavelength red fluorescent proteins using computationally designed libraries // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010. № 107(47), P. 20257–20262.
2. Khrenova M.G., Nemukhin A.V., Tsirelson V.G. Origin of the π -stacking induced shifts in absorption spectral bands of the green fluorescent protein chromophore // J. Chem. Phys. 2019.

№ 522, P. 32-38.

2. Khrenova M.G., Mulashkin F.D., Bulavko E.S., Zakharova T.M., Nemukhin A.V. Dipole moment variation clears up electronic excitations in the complexes of fluorescent protein chromophores // J. of Chem. Information and Modeling. 2020. № 60(12), P. 6288-6297.





Определение сайтов захвата водорода в матрицах инертных газов на основании моделирования спектров ЭПР при помощи *ab initio* расчетов и молекулярной динамики

Измоленов Д.В.¹, Лейбин И.В.²

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
E-mail: dan.izmodenov@yandex.ru

Изучение сайтов захвата для водорода в матрицах инертных газов очень важно для спектроскопии органических молекул и радикалов, а также в исследовании миграции водорода в различных металлах. Кроме того, определение положения атома водорода в матрице, а также механизмов его диффузии может дать информацию о путях протекания различных процессов, происходящих с посторонними атомами внутри твердого тела [1-2]. В эксперименте сайты захвата различных радикалов (в т.ч. атома водорода) в твердых матрицах зачастую определяют из результатов ЭПР, однако однозначно отнести полосы поглощения без теоретического моделирования сложно.

Целью настоящей работы являлось моделирование строения стабильных сайтов захвата атома водорода различными матрицами инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) и верификацию полученных данных при помощи моделирования сдвига константы СТВ, а также полуширин пиков, получаемых в ЭПР спектре водорода. Для этого сперва был проведен неэмпирический расчет парных потенциалов взаимодействия инертный газ – водород и построена модель матрично-изолированной системы. Относительная устойчивость различных сайтов захвата была установлена методом выпуклых оболочек [3]. Для структур матриц, в которых водород находится в устойчивых положениях, был проведен расчет сдвига константы СТВ, как разницы между СТВ водорода, находящегося в данном сайте и СТВ изолированного атома. Вычисление сдвига константы СТВ проводилось из расчета электронной плотности на атоме водорода в паре Rg-H, а затем суммированию по всем атомам инертного газа, составляемых систему. Кроме того, в данной работе впервые в рамках исследований касательно матричной изоляции проводится сравнение вычисленных полуширин полос в спектре, полученных в результате симуляции мобильности водорода при помощи метода молекулярной динамики. Вычисленные данные были сравнены с экспериментальными.

В результате было установлено, что октаэдрическое окружение в центре кубической гранецентрированной решетки является стабильным сайтом захвата для аргона, криптона и ксенона, также для всех инертных газов стабильной является вакансия замещения, в которой атом матрицы заменяется на атом водорода. В случае с неоном была также найдена так называемая тетравакансия, которая получается при удалении из матрицы четырех атомов инертного газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-13-01466).

Литература

1. Miyazaki T. et al. Effect of initial energy of hydrogen atoms on two-site trapping in solid argon at 4 K // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86. – №. 19. – P. 3881-3883.
2. Apkarian V. A., Schwentner N. Molecular photodynamics in rare gas solids // Chem. Rev. – 1999. – V. 99. – №. 6. – P. 1481-1514.
3. Kleshchina, N.N., Korchagina, K.A., Bezrukov, D.S. and Buchachenko, A.A. Modeling of Manganese Atom and Dimer Isolated in Solid Rare Gases: Structure, Stability, and Effect on Spin Coupling // J. Phys. Chem. A. – 2017. – V. 121. – №. 12. – P. 2429-2441.





Влияние химических модификаций на механизм и кинетику изомеризации хромофорной группы белков зрительной рецепции

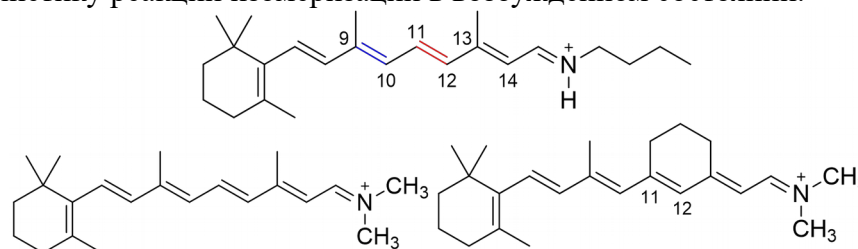
Кабылда А.М.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: kabylda@gmail.com

Хромофор бактериородопсина – *транс*-изомер протонированного основания Шиффа ретиналя (PSBR). Отличительной особенностью бактериородопсина является его быстрая суб-пс изомеризация PSBR вокруг связи C₁₃=C₁₄, происходящая внутри белка при поглощении фотона. Изолированный в газовой фазе хромофор при фотовозбуждении демонстрирует медленный 3.3 пс распад [1]. Экспериментально показано, что замена н-бутил основания Шиффа двумя метильными группами приводит к уменьшению времени жизни в возбужденном состоянии до 1.7 пс. Химическое локирование молекулы ретиналя в *транс* конфигурации по связи C₁₁=C₁₂, вопреки первоначальным ожиданиям, также приводит к уменьшению времени жизни в возбужденном состоянии до 700 фс. Целью данной работы является изучение влияния химических модификаций на механизм и кинетику реакции изомеризации в возбужденном состоянии.



В данной работе построены релаксированные сканы потенциальной энергии вдоль координаты изомеризации с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений ХМСQDPT2. Модифицированная теория активированного комплекса применяется для оценки времени жизни возбужденного состояния на основе энергетических барьеров, расположенных вдоль путей реакции. Соответствующие статистические суммы вычисляются на основе уровней энергии, найденных как численные решения одномерного уравнения Шредингера для внутримолекулярного вращения с использованием матричного метода Нумерова.

В случае диметильного аналога, энергетический барьер остается идентичным. Однако модификация меняет константу внутримолекулярного вращения, что приводит к уменьшению времени жизни в возбужденном состоянии. В случае локированного аналога, повышенная скорость изомеризации связана со стерическими затруднениями и изменением энергетического барьера в возбужденном состоянии при изомеризации по C₉=C₁₀ двойной связи. Более того, потенциал внутреннего вращения становится ассиметричным, что обеспечивает строго однонаправленный путь при фотоизомеризации. Показано, что прямые модификации хромофора влияют на скорость изомеризации. Для оценки времени жизни нужно учитывать не только барьеры, но и константы внутримолекулярного вращения.

Автор благодарен научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера, закуленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана грантом РФФ № 17-13-01276.

Литература

1. Kiefer H.V., Gruber E., Langeland J., Kusochek P.A., Bochenkova A.V., Andersen L.H. Intrinsic photoisomerization dynamics of protonated Schiff-base retinal // Nat. Commun. 2019. V. 10. 1210.



Спектральные исследования Sn(IV)-протопорфирина(IX) в водных и мицеллярных растворах

Кайгородова Е.Ю., Дербишина У.М., Мамардашвили Г.М.

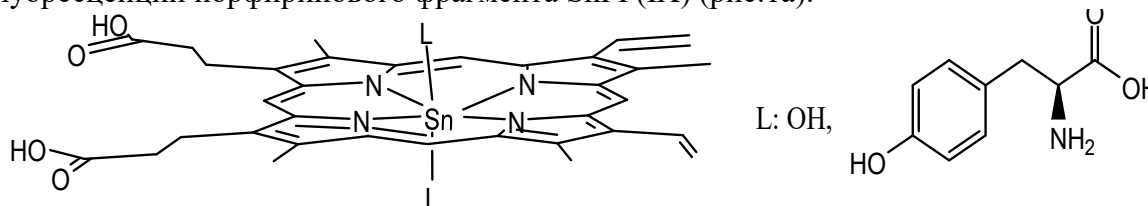
Аспирант, 2 год обучения

Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: yiii42@bk.ru

Целью работы было получение аксиальных комплексов Sn(IV)-протопорфирина(IX) (**SnPP(IX)**) с метоксидолом и тирозином и исследование их спектральных особенностей.

Методом спектрофлуориметрического титрования установлено влияние тирозина на флуоресцентные свойства. Введение тирозина(L) приводит к 7-кратному тушению флуоресценции порфиринового фрагмента SnPP(IX) (рис.1а).



Для выявления чувствительности параметров флуоресценции к изменению вязкости среды были изучены флуоресцентные свойства SnPP(IX)(OH)₂ и SnPP(IX)(L)₂ в бинарных смесях вода-глицерин. Полученные данные показали, что добавки глицерина (до 20 об. %) усиливают флуоресценцию обоих комплексов SnPP(IX)(L)₂ и SnPP(IX)(OH)₂, главным образом, за счет возрастания второй полосы в спектре флуоресценции. Добавки глицерина свыше 20% приводят к тушению флуоресценции. В случае с SnPP(IX)(L)₂ обладающим меньшей флуоресценцией, показывает большую чувствительность к вязкости среды за счет роторных свойств.

Спектрофотометрическим и флуориметрическим методами изучено взаимодействие **SnPP(IX)** с мицеллярными растворами ПАВ(СТАВ) в фосфатном буфере с pH=7.4. Исследования показали, что в буферных средах соединение SnPP(IX)(OH)₂ может находиться в виде порфириновых мономеров или димеров (рис.1б).

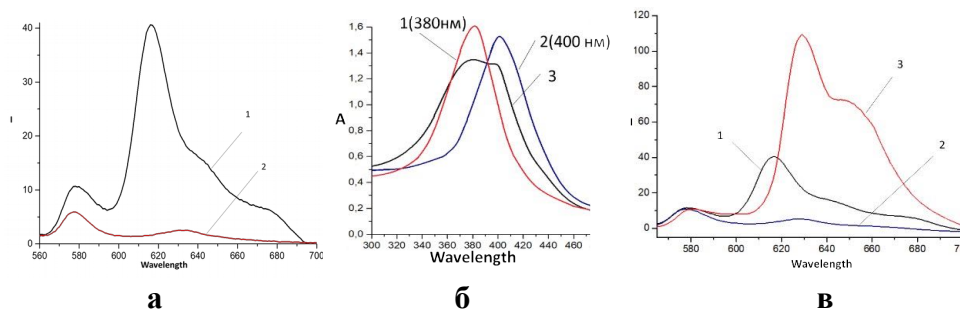


Рис. 1. а) эмиссионный спектр SnPP(IX)(OH)₂(1) и SnPP(IX)(L)₂(2) ($\lambda_{ex}=417$ нм), б) электронный спектр поглощения мономерного(1), димерного(2) и смеси мономер-димер(3) SnPP(IX)(OH)₂, в) эмиссионный спектр SnPP(IX)(OH)₂ в мицеллярном растворе СТАВ ($\lambda_{ex}=417$ нм).

Добавки СТАВ к буферным растворам SnPP(IX)(OH)₂ приводят к уменьшению интенсивности полосы Core при 380 нм, и увеличению интенсивности полосы при 400 нм, т.е. к переходу всех порфиринов в димерную форму, что сопровождается тушением флуоресценции (рис.1в). При дальнейшем росте концентрации СТАВ и достижении ККМ, наблюдаемые изменения в ЭСП свидетельствуют об образовании сферических мицелл СТАВ, во внешнюю оболочку которых встраиваются молекулы SnPP(IX)(OH)₂. При мицеллировании SnPP(IX)(OH)₂ наблюдается сильное возрастание флуоресценции примерно в 3 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда(проект №19-73-20079).

Спектрально-люминесцентные свойства и агрегационное поведение диаминостирилзамещенного BODIPY красителя в растворах и тонких пленках

Калинкина В.А.^{1,2}, Шумилова И.А.^{1,2}

Студент, 1 курс бакалавриата

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail vsokol37548@gmail.com

Разработка фотоактивных материалов на основе тонкопленочных структур органических красителей является одним из приоритетных направлений исследований в области нанотехнологии. Особый интерес представляют борфторидные комплексы дипирролилметенов. BODIPY люминофоры, обладающие интенсивным поглощением и флуоресценцией в ближней ИК-области, перспективны для применения в качестве органических светодиодов, нелинейных оптических материалов, оптических сенсоров, солнечных ячеек и материалов с интенсивным переносом заряда. В докладе представлен сравнительный анализ спектральных свойств и агрегационного поведения диаминостирилзамещенного BODIPY люминофора (рисунок 1-а) в растворах растворителей различной полярности, электроно- и протондонорной способности и пленках Ленгмюра-Шеффера.

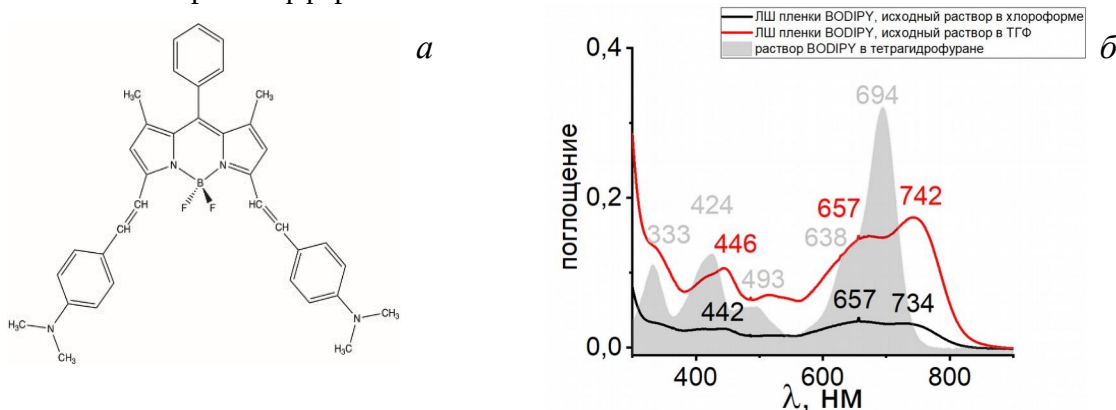


Рисунок 1. Структура диаминостирилзамещенного BODIPY – а; спектры поглощения диаминостирил-BODIPY в растворе ТГФ ($C=6.5$ мкМ) и ЛШ пленках (число слоев $n=10$), полученных из растворов хлороформа и тетрагидрофурана – б.

Максимум интенсивной полосы спектра поглощения растворов комплекса находится в диапазоне от 682 до 714 нм (Рисунок 1-б). Флуоресцентные свойства красителя показали высокую чувствительность к природе среды. При увеличении полярности растворителя, наблюдается смещение максимума полосы испускания от 710 нм до 786 нм и уменьшение квантового выхода флуоресценции от 0.5 до 0.08.

Применение BODIPY люминофоров в конденсированных средах сильно ограничено из-за их склонности к интенсивной агрегации, определяющей фотофизические свойства материалов на их основе. По технологии Ленгмюра-Шеффера были получены моно- и мультислойные пленки диаминостирилзамещенного BODIPY люминофора. Интенсивная полоса в спектре поглощения ЛШ пленок комплекса расщеплена на две относительно полосы поглощения в исходном растворе (рисунок 1-б), что позволяет предположить формирование агрегатов Н- и J-типа. Варьирование природы легколетучего растворителя, из которого были получены плавающие монослои соединения на поверхности воды приводит к изменению соотношения интенсивности полос в спектре и позволяет влиять на интенсивность процессов формирования агрегатов определенного типа. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для развития методик контроля и управления оптическими свойствами ИК-флуоресцентных BODIPY красителей в растворах органических растворителей и тонких пленках.



**Теоретическое описание сайтов захвата и спектров поглощения переходов $S \rightarrow P$
атома иттербия в матрице неона
Каморзин Б.Б.¹, Клещина Н.Н.²**

Аспирант, 2 год обучения

¹Сколковский институт науки и технологий,

Center for Energy Science and Technology, Москва, Россия

²Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: boris.kamorzin@skoltech.ru

В настоящей работе приводятся результаты моделирования спектров поглощения переходов $^1S \rightarrow ^1P$ и $^1S \rightarrow ^3P$ атома иттербия в матрице неона. В работе использована матричная модель, разработанная в нашей научной группе, подробно описанная в [1].

Ключевой особенностью системы $Yb@Ne$ является разительная разница в размерах атома гостя и атомов хозяев. В то время как для большинства ранее моделированных систем эффективные размеры атомов близки или же атом гость является заметно меньшим, в данной системе наблюдается обратное положение. Это приводит к тому, что возникающие сайты захвата имеют большой объём и образуются путём удаления шести и более (вплоть до 13) атомов из решётки инертного газа. Данные сайты захвата ранее были рассмотрены лишь в модельной работе нашей группы, посвящённой построению модельных Леннард-Джонсовских кристаллов и возможных вакансий в них [2].

В работе приводится сравнение модельных спектров поглощения с экспериментальными данными. Так как в ходе моделирования было выяснено, что стабильными сайтами захвата являются образованные удалением 6, 8, 10 и 13 атомов неона из решётки, интерпретация экспериментальных спектров основана на моделировании спектров поглощения из данных вакансий методом термодинамического интегрирования, впоследствии наложенных на экспериментальные данные. Показывается, что экспериментальные данные не представляют собой спектр поглощения из какой-то конкретной вакансии, но, по-видимому, являются комбинацией из нескольких сайтов захвата. В работе использованы прецизионные спин-орбитальные потенциалы наряду с эффективной техникой учёта спин-орбитального взаимодействия, оказывается влияние выбора методики на форму полосы поглощения в триплетное состояние.

Интересной особенностью данной системы является наличие «возбуждённого» сайта $10V(2)$, лежащего по энергии выше основного сайта $10V$, однако попадающего в область стабильности на выпуклой оболочке. Тем не менее показывается, что экспериментальное наблюдение данного сайта маловероятно, ввиду его релаксации при отжиге в основное состояние.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 17-13-01466).

Литература

1. L.-G. Tao, N.N. Kleshchina, R. Lambo, A.A. Buchachenko, X.-G. Zhou, D.S. Bezrukov, and S.-M. Hu // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. 174306.
2. G.K. Ozerov, D.S. Bezrukov, and A.A. Buchachenko // Low Temp. Phys. 2019. V.45. P.301.





Исследование влияния гидратации в квантово-химическом моделировании активного центра глутатионпероксидазы

Карпов В.В., Туникина Е.Ю.

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valerkarp@mail.ru

Для корректного квантово-химического моделирования различных химических и биологических процессов важным является учёт влияния сольватирующей среды. Особенно это касается тех процессов, которые протекают в жидкостях организма человека и млекопитающих. Было показано, что учёт молекул растворителя в явном виде, с одной стороны, приводит к более точному согласованию экспериментальных и теоретических данных для термодинамических барьеров реакций каталитического цикла глутатионпероксидазы с использованием модельных систем [1], но, с другой стороны, значительно увеличивает расчётное время и требуемые вычислительные ресурсы. До настоящего момента не проводилось теоретических исследований влияния гидратации на внешнюю электронную оболочку селеноцистеинового фрагмента, и, как следствие, на изменение химического сдвига ядра селена-77 – потенциального дескриптора электронного строения для изучения интермедиатов, которые образуются в каталитическом цикле глутатионпероксидазы. [2] В процессе каталитического цикла глутатионпероксидазы происходит восстановление пероксида водорода до воды и восстановление перекисей спиртов до соответствующих спиртов. На первом этапе этого цикла происходит депротонирование группы Se–H с последующей атакой молекулы перекиси.

Поэтому в настоящей работе были проведены квантово-химические расчёты метанселенола и его производных (Рисунок 1) – модельных систем первого этапа каталитического цикла глутатионпероксидазы с различным количеством окружающих атом селена молекул воды (от 1 до 6). Для изучения влияния гидратации были рассчитаны химические сдвиги ядра селена-77, а также была проведена визуализация особенностей строения внешних электронных оболочек атома Se путём построения изоповерхностей электронной плотности, раскрашенных электростатическим потенциалом. В данной работе были изучены структуры образующихся агрегатов с водой. В докладе будут представлены результаты расчётов ЯМР параметров и сравнение их с экспериментом, а также характеристики (геометрия и энергия) водородных связей O–H...Se с участием молекул воды и селенсодержащего фрагмента.

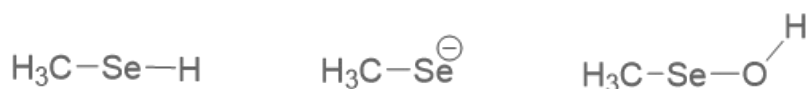


Рисунок 1. Модельные системы, рассмотренные в настоящей работе.

Литература

1. Bayse, C.A. DFT Study of the Glutathione Peroxidase-Like Activity of Phenylselenol Incorporating Solvent-Assisted Proton Exchange // The Journal of Physical Chemistry A, 2007 №111(37), p. 9070–9075.
2. Bayse, C.A. The Theoretical 77Se Chemical Shift as a Probe of Selenium State in Selenoproteins and Their Mimics // Inorganic Chemistry, 2004, №43(4), p. 1208–1210.



Флуоресцентные красители на основе BODIPY для маркировки белков
**Кернер А.А.¹, Ксенофонтова К.В.¹, Молчанов Е.Е.¹, Меркушев Д.А.¹, Румянцев Е.В.^{1,2},
Марфин Ю.С.¹**

Студент, 1 курс магистратуры

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

E-mail: arenrek@gmail.com

Разработка флуоресцентных маркеров для белковых молекул является перспективным направлением современной химии. В этой связи особый интерес представляют борфторидные комплексы дипиррометена (BODIPY), которые обладают рядом практически ценных свойств, выгодно выделяющих их на фоне других органических флуорофоров.

В рамках настоящей работы были решены задачи синтеза, исследования спектральных свойств и *in vitro* маркировки бычьего сывороточного альбумина (БСА) флуоресцентным маркером на основе BODIPY, содержащим реакционноспособный по отношению к аминам сукцинимидный остаток.

Синтез сукцинимидного эфира 4-(4,4-дифтор-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-бензойной кислоты **1** осуществлялся путем химической модификации 4-(4,4-дифтор-1,3,5,7-тетраметил-2,6-диэтил-4-бор-3а,4а-диаза-*s*-индацен-8-ил)-бензойной кислоты N-гидроксисукцинимидом в присутствии активатора карбоксильной группы N,N'-дициклогексилкарбодиимида [1]. Реакция проводилась при постоянном перемешивании в темноте в инертной атмосфере азота при комнатной температуре в течение 3 ч. Синтезированный краситель был охарактеризован методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Для полученного флуорофора **1** были сняты спектры поглощения и испускания, а также рассчитаны основные фотофизические характеристики в ряду растворителей.

Далее было проведено исследование взаимодействия **1** с БСА методом изомолярных серий. Установлено, что при увеличении концентрации БСА происходит разгорание флуоресценции **1** (рисунок 1) смешанной природы как по динамическому, так и по статическому механизму. При помощи модифицированного уравнения Скэтчарда определено, что **1** связывается с БСА в четырех сайтах связывания, а константа связывания равна $1,23 \cdot 10^6$. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективах использования синтезированного флуоресцентного красителя на основе BODIPY для целей маркировки белковых молекул.

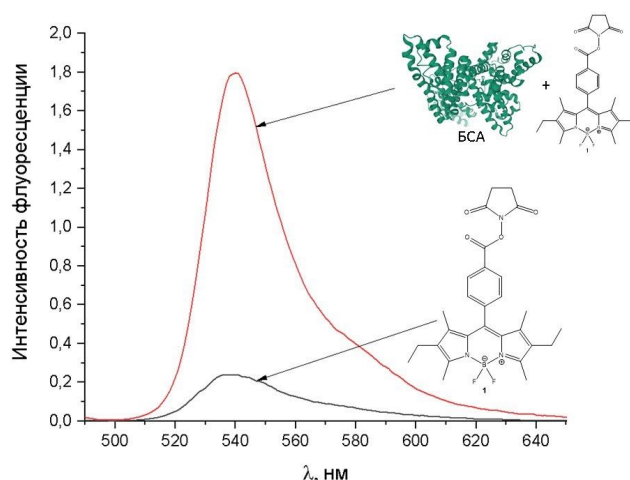


Рисунок 1. Изменение интенсивности флуоресценции **1** при добавлении БСА.

Литература

1. Brellier, M. Convenient Synthesis of Water-Soluble Nitrilotriacetic Acid (NTA) BODIPY Dyes // *Tetrahedron Letters*. 2010, № 51, p. 1269–1272.

**Моделирование эффектов электронного переноса в дефектных графенах****Кисленко В.А.^{1,2}, Павлов С.В.^{1,2}, Кисленко С.А.², Федоров М.В.¹***Аспирант, 2 год обучения*¹*Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия*²*Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, Россия**E-mail: vitaliy.kislenko@skoltech.ru*

Настоящая работа посвящена исследованию процессов переноса электрона в модифицированных графенах. В работе решались задачи исследования кинетики реакций электронного переноса с поверхности графена, содержащей различные дефекты. Исследование было выполнено с помощью ряда подходов, основанных на квантово-химических вычислениях методом функционала электронной плотности.

В первой части работы было выполнено исследование кинетики электронного переноса (ЭП) в рамках двух основных теоретических концепций: теории Геришера-Маркуса и квантовой емкости. Первый позволяет учесть влияние вызванных дефектами изменений в плотности электронных состояний на кинетику переноса электрона. Второй необходим для правильного учета смещения зонной структуры электрода и его уровня Ферми при контакте с электролитом.

Исследовался набор внутренних дефектов (единичная вакансия, ряд двойных вакансий, дефект Стоуна-Уэльса), дефект замещения атома углерода на азот, эпоксидная и гидроксильная функциональные группы. Показано, что дефекты могут приводить к катализу ЭП. При этом диапазон стандартных потенциалов, в котором наблюдается данный эффект зависит от типа дефекта [1]. Наиболее яркий эффект обнаруживается для одиночных вакансий; их присутствие ускоряет перенос электрона на порядок при стандартных потенциалах V^0 от -0.5 до 0.5 В (vs. SHE). Дефект Стоуна-Уэльса катализирует ЭП в другом диапазоне стандартных потенциалов от -1.3 до -0.5 В (vs. SHE).

Наряду с внедрением дефектов электрохимическую селективность можно менять, варьируя емкость классического двойного слоя. Это происходит из-за нетривиального взаимодействия классической и квантовой емкости графена в процессе выравнивания электрохимических потенциалов электрода и редокс-пар. Показано, что увеличение емкости двойного слоя, обеспечивает большую степень селективности редокс процесса, что может быть использовано в химических сенсорах и биосенсорах.

Во второй части был реализован метод расчета матричного элемента Гамильтониана, который является ключевым параметром, определяющий константу скорости электронного переноса при определенном пространственном расположении редокс частицы над поверхностью катода.

Была рассчитана константа скорости переноса электрона с пространственным разрешением. Реализованный код позволяет выбирать уровень описания редокс системы (тип аналитического приближения акцепторной орбитали или же ее численная волновая функция на сетке), а также параметры системы (температура, энергия реорганизации растворителя, емкость электрического двойного слоя на межфазной границе, перенапряжение, эффективная частота поляризации среды). Обнаружено увеличение константы скорости переноса электрона в области пространства преимущественно над дефектами поверхности [2].

Литература

1. Kislenco V.A., Pavlov. S.V., Kislenco. S.A. "Influence of defects in graphene on electron transfer kinetics: The role of the surface electronic structure", *Electrochimica Acta*, 341 (2020), 136011.
2. Pavlov S.V., Kislenco V.A., Kislenco S.A. "Fast Method for Calculating Spatially Resolved Heterogeneous Electron Transfer Kinetics and Application for Graphene With Defects", *J. Phys. Chem. C* 124(33) (2020), 18147-18155.





Симуляция спектров поглощения и флюоресценции производных азулена с учётом их колебательного разрешения

Козина Д.О., Порсев В.В.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: kozina.d@yandex.ru

В последнее время азулен стал популярной структурой для исследования его фотофизических свойств, что связано, главным образом, с его способностью к флюоресценции против правила Каша. Эта уникальная особенность позволяет использовать производные азулена в биоимиджинге, а также в качестве органических светодиодов (OLED), молекулярных переключателей и т.д. Важным оказывается изучить, как влияют пространственные и донорно-акцепторные свойства заместителей в азулене на цвет и интенсивность поглощения и люминесценции его производных. Это позволит контролировать эти свойства: «подбирать» излучательный канал и «настраивать» цвет излучения. Однако, существует проблема – простая симуляция спектров поглощения и испускания методом временно-зависимой теории функционала плотности (TD DFT) не позволяет различить в спектрах интенсивности полос, отвечающих различным переходам, кроме того она не описывает колебательное разрешение. Нами был использован метод, основанный на Франк-Кондоновском принципе оценки интенсивности переходов между колебательными состояниями молекулы, который позволяет решить обе описанные проблемы [1].

В данной работе изучены 3 серии производных азулена: с донорным –ОМе заместителем и акцепторным –CN у каждого атома углерода азуленовой системы, а также серия производных, в которых атом углерода в сопряжённой системе был заменён на атом азота. Для этих серий рассчитаны спектры поглощения и флюоресценции, соответствующие переходам между основным и первым и вторым возбуждёнными синглетными состояниями. Полученные спектры демонстрируют согласие формы линий и их интенсивности с экспериментальными результатами. Кроме того, были проанализированы сдвиги максимумов и изменение формы спектров в сериях, а также колебания, отвечающие наиболее интенсивным переходам.

Исследование выполнено с использованием оборудования ресурсного центра «Вычислительный центр» СПбГУ, при поддержке гранта РФФИ 19-73-20055.

Литература

1. Barone V., Bloino J., Biczysko M. *Vibrationally-resolved electronic spectra in GAUSSIAN 09 // GAUSSIAN 09 Revision A.02. 2009.*





Локальная атомная и электронная структура кобальтсодержащего полиакрилонитрила, полученного в процессе ИК отжига

Косолапова К. Д.

Студент, 4 курс бакалавриата

Южный федеральный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kseniya25ivanova@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных материалов для создания газочувствительных сенсоров является полиакрилонитрил (ПАН) - синтетический линейный полимер, общая формула которого $[-CH_2 - CH(CN) -]_n$.

Существует несколько способов формования полиакрилонитрильных волокон, одним из которых является ИК-отжиг. Модифицирование полиакрилонитрила соединениями металлов, например кобальта, позволяют улучшать функциональные характеристики материала.

Так атомы Co, располагаясь между цепями макромолекул органического полимера, способствуют передаче электронов между ними. Присутствие Co в пленке ПАН улучшает сенсорные свойства, делает пленку более чувствительной к газам и увеличивает проводимость материала. Наличие ионов металла в цепочке ПАН позволяет полимеру из диэлектрика стать полупроводником или проводником за счет уменьшения ширины запрещенной зоны.

Целью данной работы является исследование локальной атомной структуры полиакрилонитрила допированного кобальтом, на основе методов квантово-химического моделирования и теоретической интерпретации спектров рентгеновского поглощения.

Была построена модель, состоящая из двух цепочек карбонизированного полиакрилонитрила, в межслоевое пространство помещен атом кобальта, который образует химические связи с цепочкой ПАН через атомы азота.

Проведена процедура геометрической оптимизации структуры цепочки Co/ПАН в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного функционала Пердью-Бурке-Эрзенхова (PBE) и базисным набором TZP, при полном заряде системы (-3) и суммарным спином 4. Для оптимизированной модели Co/ПАН был рассчитан спектр NEXAFS для K-края углерода методом конечных разностей в программном комплексе FDMNES.

Проведенное сравнение моделируемого спектра двух-цепочной структуры Co/ПАН с экспериментом, взятым из литературы [1], показало хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных. В то же время спектры полиакрилонитрила на этапе карбонизации как с металлом, так и без него оказались отличны от эксперимента по интенсивности и энергетическому положению пиков. Таким образом, добавление дополнительных слоев в молекуле полиакрилонитрила, допированного кобальтом, показало на практике наилучший результат в согласии с экспериментом. Это свидетельствует об образовании химической связи ионов кобальта с цепью полимера.

Выражается особая благодарность научному руководителю профессору кафедры физики наносистем и спектроскопии ЮФУ Яловега Г.Э.

Литература

1. Yalovega G., Semenistaya T., Shmatko V., Kremennaya M., Tsud N. Investigation of the Co/ Polyacrylonitrile nanocomposite electronic structure: X-ray spectroscopy analysis // Radiation Physics and Chemistry. 2020, Vol. 175, P108256.



Молекулярное моделирование олигомеров хитозана и их нитроксильных производных в воде

Крапивин В.Б.¹, Лужков В.Б.^{1,2}

Аспирант, 2 год обучения

¹ Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: krapivin-vb@mail.ru

Полисахарид хитозан, состоящий из звеньев D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина и получаемый из природного хитина, находит широкое применение в химии, биотехнологии и медицине. Перспективным направлением создания новых биоматериалов на основе хитозана является модификация его свободных аминогрупп биологически активными соединениями. К числу таких соединений принадлежат стабильные нитроксильные радикалы (нитроксилы), обладающие полезными парамагнитными и окислительно-восстановительными свойствами и проявляющие антиоксидантное действие в тканях живых организмов.

В настоящей работе проведено исследование структуры и конформационной подвижности олигомеров хитозана, содержащих от 2-х до 6-ти звеньев глюкозамина, и их производных на основе 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила и 2,2,5,5-тетраметилпирролиноксила (рис. 1). Недавние исследования выявили, что данные соединения обладают выраженной реакционной способностью в отношении активных форм кислорода, низкой токсичностью и улучшенной способностью прохождения через биологические мембраны [1]. А квантово-химические расчеты позволили определить структуру и редокс-потенциалы хитозан-нитроксиллов [2].

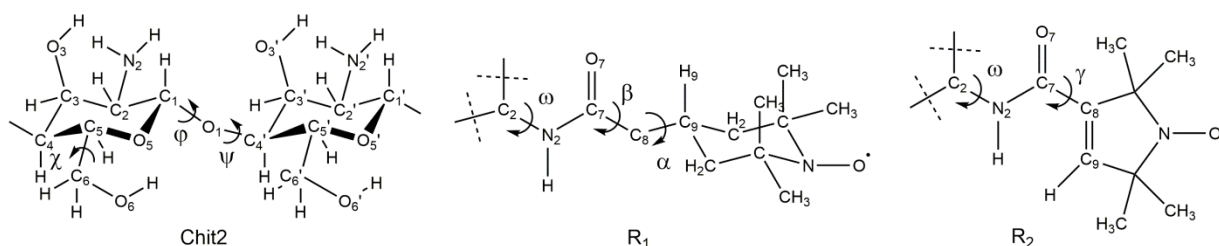


Рисунок 1. Структурные формулы хитозана и двух исследуемых нитроксильных заместителей. Обозначены торсионные углы, определяющие конформационную подвижность соединений.

С использованием методов силового поля, теории функционала плотности и молекулярной динамики были найдены низкоэнергетические конформации основной цепи хитозана, прослежено влияние растворителя, длины цепи и протонирования аминогрупп на конформационную подвижность молекул. Было изучено влияние нитроксильного заместителя на структуру хитозана. Определено, что в газовой фазе большей устойчивостью обладают изогнутые конформации цепи хитозана, в то время как в водном растворе предпочтительной является линейная конформация. Частичное протонирование аминогрупп повышает конформационную подвижность хитозана. Нитроксильные заместители не участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей с полярными группами полисахарида, но повышают подвижность основной цепи.

Литература

1. Sen' V.D., Sokolova E.M., Neshev N.I., Kulikov A.V., Pliss E.M. Low molecular chitosan–(poly)nitroxides: Synthesis and evaluation as antioxidants on free radical-induced erythrocyte hemolysis // *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 53, 111.
2. Krapivin V.B., Sen' V.D., Luzhkov V.B. Quantum chemical calculations of the one-electron oxidation potential of nitroxide spin labels in biologically active compounds // *Chemical Physics*, 2019, 522, 214.



Исследование механизма реакции бензила и пропаргила

Красноухов В.С.¹, Загидуллин М.В.^{1,3}, Порфирьев Д.П.^{1,3}, Мебель А.М.^{1,2}

Аспирант, 3 года обучения

¹Самарский университет, Самара, Россия

²Международный университет Флориды, Майами, США

³Самарский филиал физического института имени П.Н. Лебедева РАН, Самара, Россия

E-mail: vladya11@gmail.com

В данном исследовании реакции радикалов на первом этапе рассчитываются энергии, оптимизированные структуры реагентов, промежуточных и переходных комплексов и продуктов взаимодействия бензила (C_7H_7) и пропаргила (C_3H_3) [1, 2] с использованием неэмпирического квантово-механического метода теории функционала плотности UB3LYP/6-311G(d,p). Колебательные частоты и энергии нулевых колебаний $E(ZPE)$ вычислялись аналогичным методом. Далее энергии реагентов, комплексов и продуктов уточнялись на основе модифицированной комбинированной схемы $E[G3] = E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}] + E(ZPE)$, включающей расчетные методы высокого уровня. Данная реакция содержит также бирадикальные соединения, для которых полные энергии были рассчитаны и последующим уточнением более точными квантово-механическими методами CASSCF и CASPT2, соответственно, с базисом cc-pVDZ и активным пространством (10e, 10o). Расчет энергий синглетных бирадикальных структур выполнялся на основе следующей формулы [3]: $E(S) = E(T)[G3] + \Delta E[S-T](CASPT2/cc-pVDZ) + ZPE(S)$.

В результате данной работы показано, что в реакции $C_7H_7 + C_3H_3$ продуктами выступают различные продукты изомеризации начальных структур с возможными отрывами атома (p1, p2, p3, p5, p7, p8, p9, p10, p12, p13) или молекулы водорода (p6, p11, p14 - нафталин). Данные расчеты позволят перейти к исследованию констант скорости реакции и изучению относительных выходов продуктов.

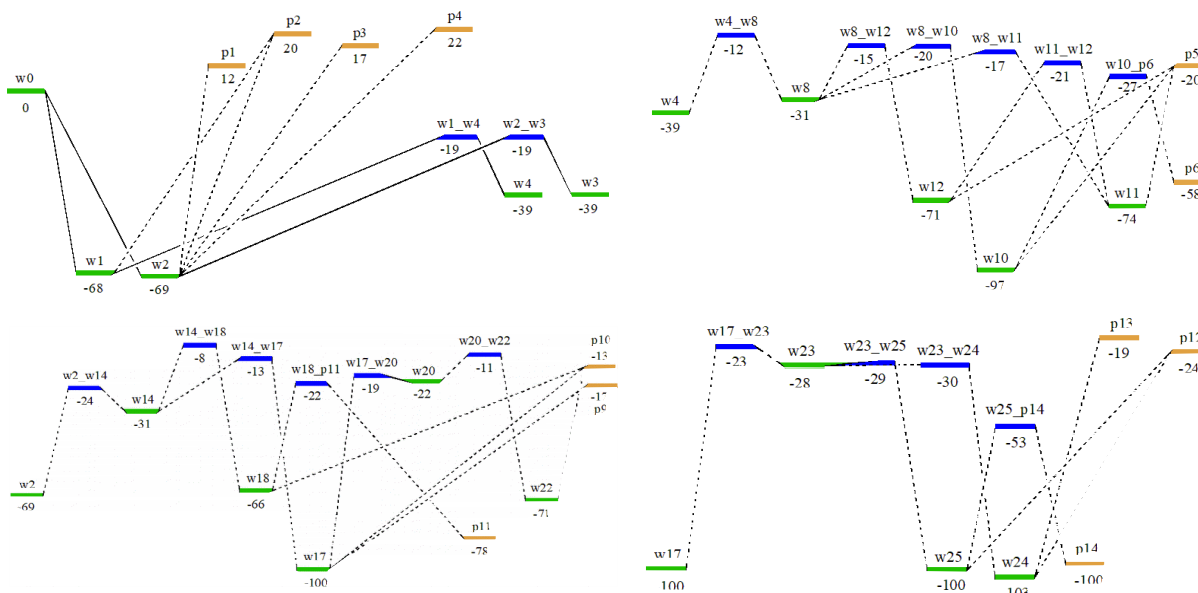


Рисунок 1. Схемы реакции бензила и пропаргила.

Литература

1. Matsugi A, Miyoshi A. // Int. J. Chem. Kinet. 2012, V. 44, P. 206-218.
2. Zhang L., Cai J., Zhang T., Qi F. // Combust Flame 2010, V. 157, P. 1686-1697.
3. Matsugi A., Suma K., Miyoshi A. // J. Phys. Chem. A 2011, V. 115, P. 7610-7624.





Дипиррометеновые люминофоры как хемосенсоры для качественного и количественного определения ионов Zn^{2+}

Красовская З.С.¹, Бумагина Н.А.²

Студент, 2 курс бакалавриата

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

²Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: zina.krasovskaya.2001@mail.ru

В последнее время активно развиваются работы по поиску эффективных аналитических агентов (хемосенсоров) на микроколичества ионов биологически-значимых и токсичных металлов, которые могли бы обеспечить решение аналитических задач в различных областях науки, биохимии, медицины и промышленности [1–3]. Одной из перспективных платформ для создания хромофорных, флуоресцентных хемосенсоров являются олигопиррольные лиганды, реакции взаимодействия которых с катионами ряда металлов сопровождаются яркими колористическими эффектами, а, в ряде случаев, флуоресцентными откликами.

В докладе представлены результаты исследования хемосенсорной активности ряда алкилзамещенных дипиррометенов (НЛ) по отношению к катионам Zn^{2+} с использованием спектрофотометрического и спектрофлуориметрического методов и экспресс-анализа. Реакция лигандов алкилзамещенных дипиррометенов с $Zn(AcO)_2$ в среде диметилформамида (ДМФА) сопровождается образованием устойчивых внутримолекулярных хелатов $[ZnL_2]$ с изменением цвета растворов с желтого на оранжево-красный, длинноволновым сдвигом (на 54–65 нм) максимума и более, чем трех-кратным увеличением интенсивности S_0-S_1 полосы в спектрах поглощения, а также 60-кратным разгоранием флуоресценции. Константы реакций комплексообразования НЛ с Zn^{2+} , определенные по результатам спектрофотометрического титрования, составили 10.5–9.5. Для экспресс-анализа ионов цинка разработаны новые тест-системы в виде индикаторных целлюлозных тест-полосок, пропитанных дипиррометеновым красителем. Определение катионов Zn^{2+} с использованием таких тест-систем основано на изменении окраски индикаторных полосок с желтого на ярко-красный цвет при их погружении в водные растворы солей цинка(II), в отличие от растворов солей большинства других металлов. “Naked eye” отклик наблюдается также в присутствии солей ртути(II) и меди(II), но сопровождается изменением окраски с желтой на оранжевую и розовую соответственно.

В докладе рассмотрено влияние природы периферийного замещения на координационные свойства дипиррометеновых лигандов и их сенсорную активность по отношению к катионам Zn^{2+} . Изучена селективность определения катионов Zn^{2+} в присутствии катионов других металлов. На основании проведенных исследований можно заключить, что дипиррометены являются эффективными высокочувствительными хромофорными (“naked-eye”) и флуоресцентными хемосенсорами катионов Zn^{2+} .

Литература

1. Maity A., Sil A., Nad S., Patra S.K. A highly selective, sensitive and reusable BODIPY based ‘OFF/ON’ fluorescence chemosensor for the detection of Hg^{2+} Ions // Sensors and Actuators B. 2018. V.255, p. 299–308.
2. Shi F., Cui Sh., Liu H., Pu Sh. A high selective fluorescent sensor for Cu^{2+} in solution and test paper strips // Dyes and Pigments. 2020. V.173, p. 107914.
3. Suganya S., Naha S., Velmathi S. A Critical Review on Colorimetric and Fluorescent Probes for the Sensing of Analytes via Relay Recognition from the year 2012–17 // ChemistrySelect. 2018, V.3. p. 7231–7268.



**Борсодержащие соединения как ингибиторы металло- β -лактамазы NDM-1****Кривицкая А.В.***Аспирант, 1 год обучения**ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия**E-mail: al_krivickaya@mail.ru*

β -лактамы являются основой современной антимикробной терапии и занимают ведущую роль при лечении большинства инфекционных заболеваний. Однако ускоренный рост бактериальной резистентности в последние годы вызывает серьезные опасения в сфере здравоохранения. Преимущественно бактериальная резистентность связана с экспрессией большого количества разнообразных β -лактамаз, – ферментов, способных гидролизовать β -лактамы антибактериальные препараты [1]. Реакция гидролиза в активном центре фермента осуществляется посредством нуклеофильной атаки каталитического гидроксид аниона на карбонильный углерод β -лактамного кольца, разрывая его и тем самым инактивируя лекарственное средство. В последние годы особое беспокойство вызывает бактериальный фермент металло- β -лактамаза класса B1 NDM-1, который способен гидролизовать карбапенемы и «антибиотики последней линии». Несмотря на активную работу в направлении разработки ингибиторов данного процесса до сих пор нет клинически одобренного ингибитора для NDM-1. Повышенный интерес в этой области представляют низкомолекулярные бороновые кислоты. Ввиду своей природы как кислот Льюиса, они способны реагировать с каталитическим гидроксид анионом и образовывать таким образом устойчивые тетраэдрические комплексы ингибитор-металл-белок в активном центре металло- β -лактамазы. Недавние исследования демонстрируют высокую ингибирующую активность бороновых кислот на основе бензо[b]тиофена [2]. В данной работе рассмотрены пять молекулярных модельных комплексов этих ингибиторов с ферментом NDM-1.

Молекулярные модели построены на основе кристаллических структур NDM-1 металло- β -лактамазы в комплексе с борсодержащими ингибиторами PDB ID: 6Q30, 6IBV и 6Q2Y. Равновесные геометрические конфигурации найдены комбинированным методом квантовой механики/молекулярной механики методом DFT, где квантово-механическая часть описывается в варианте PBE0/6-31G**, а молекулярно-механическая силовым полем AMBER. Квантово-механическая подсистема, включающая в себя молекулу ингибитора, катионы цинка с координационными сферами, каталитический гидроксид анион, каталитическую аспарагиновую кислоту и аминокислотные остатки активного центра, образующие водородные связи с ингибитором, рассматривалась в рамках квантово-топологической теории атомов в молекулах. Были определены квантово-химические характеристики системы и оценена их взаимосвязь с макроскопическим параметром, – концентрацией полумаксимального ингибирования (IC50). На основе полученных результатов произведен дизайн новых ингибиторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-74-10056).

Литература

1. Mojica M. F., Bonomo R. A., Fast W. B1-Metallo-beta-Lactamases: Where do we stand? // *Current Drug Targets*, 2016, №17(9), p. 1029–1050.
2. Santucci M., Spyrakis, Cross S., Quotadamo A., Farina D., Tondi D., Prieto A. I., Ibacache C. Computational and biological profile of boronic acids for the detection of bacterial serine- and metallo- β -lactamases // *Scientific Reports*, 2017, №7(17716), p. 1-15.



1-метокси-1,3,5-трисилациклогексан: квантово-химические расчеты и конформационный анализ

Кузьмина Л.Е.¹, Чан Динь Фиен²

Аспирант, 3 год обучения

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

²Отдел химии и окружающей среды, вьетнамско-российский тропический центр, Нгуен Ван Хуен, Кау Жай, Ханой, Вьетнам

E-mail: Luba-8may@mail.ru

Данная работа продолжает серию исследований конформационных свойств производных силациклогексанов. Объектом настоящего исследования является 1-метокси-1,3,5-трисилациклогексан **1**.

Выполненное сканирование профиля поверхности потенциальной энергии для внутреннего вращения поворота метокси-группы вокруг связи Si–O соединения **1** методом M06-2X/6-311G** показало, что у молекулы имеется четыре конформера: два аксиальных в гош- (**g-Ax, I**) и транс- (**tr-Ax, II**) положениях и два экваториальных в гош- (**g-Eq, III**) и транс- (**tr-Eq, IV**) положениях заместителя (рис.1). Все они

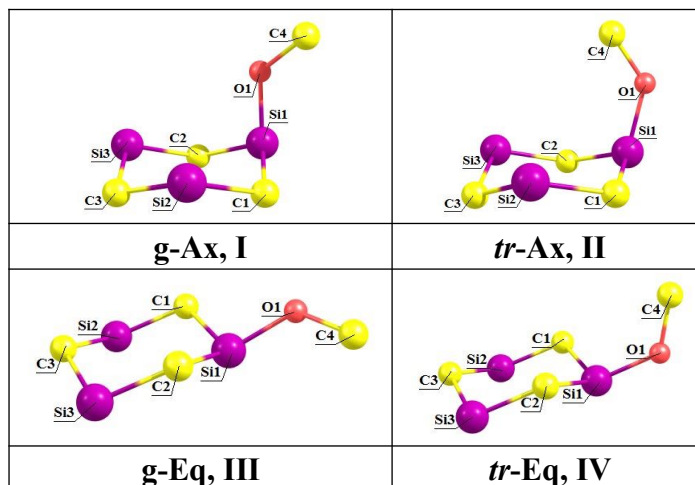


Рисунок 1. Возможные конформеры **1**.

соответствуют минимумам потенциальной энергии, что подтверждено расчетом гармонических частот колебаний. Структура и конформационные свойства определены методами квантовой химии B3LYP, B3LYP-D3, M062X с базисными наборами 6-311G** и cc-pVTZ (табл.1). Выполнен синхронный электронографический/масс-спектрометрический эксперимент, проводится обработка данных.

Таблица 1. Относительная энергия ΔE , энергия Гиббса ΔG и вклад X форм **1**.

Метод/базис	ΔE , ккал/моль				ΔG°_{298K} , ккал/моль				X_{298K} , %			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
B3LYP/6-311**	0.00	1.66	-0.26	0.39	0.00	1.44	-0.44	0.19	26	2	54	18
B3LYP-D3/6-311G**	0.00	1.21	0.28	0.65	0.00	0.42	-0.04	0.46	33	16	36	15
M062X/6-311G**	0.00	1.56	0.43	0.73	0.00	1.54	0.09	0.33	40	3	34	23
MP2(FC)/6-311G**	0.00	1.94	-0.18	0.64	0.00	2.73	-0.17	0.33	34	0	46	20
B3LYP-D3/cc-pVTZ	0.00	1.21	0.31	0.69	0.00	0.73	0.11	0.54	40	12	33	15
M062X/cc-pVTZ	0.00	1.56	0.37	0.74	0.00	1.56	-0.02	–	–	–	–	–

Результаты КХ расчетов показывают, что в газовой фазе гош-конформеры с «наружной» ориентацией MeO-группы, **g-Ax** и **g-Eq** более предпочтительны, чем транс-формы с «внутренней» ориентацией, **tr-Ax** и **tr-Eq**; соотношение (I+III):(II+IV)=(80-69):(20-31)%. Очевидно, что 1,3-диаксиальное отталкивание между заместителем и циклом дестабилизирует транс-конформеры. В то же время, орбитальное взаимодействие между неспаренными электронами у атома O с орбиталями атома Si в некоторой степени стабилизирует Cs-симметрию (транс-конформеры).

Научный руководитель – Шлыков С.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект20-33-90301).

**Квантово-химическое моделирование димера фосфотидилхолина****Курбатова М.С.***Аспирант, 4 год обучения**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук,
Иваново, Россия**E-mail: msk@isc-ras.ru*

Структура молекулы фосфатидилхолина, основные функциональные группы, ее вид в плоскости хорошо известны из литературных источников. Однако, на сегодняшний момент нет однозначных данных ни о структуре димера фосфотидилхолина, ни о самом процессе димеризации.

В настоящей работе выполнено квантово-химическое моделирование димера фосфотидилхолина методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-311++G(2d,2p). Для учета сольватационных эффектов использована модель предельной поляризации Томаси – РСМ. Для оптимизированной структуры проведен анализ нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено.

Установлено, что в водном растворе мономеры фосфотидилхолина подвергаются стремительной ассоциации, поскольку контакт алифатических хвостов с водой энергетически не выгоден. Так образуется структура, в которой гидрофильные фосфотидиловые головы оказываются на поверхности (см. рис. 1). Анализ электронной плотности, характеризуемый величинами зарядов на атомах по Малликену, показал, что заряды на атомах С в холиновой группе имеют отрицательный знак и лежат в интервале от -0.132 до -0.068. Заряды на атомах Н холиновой группы положительны и лежат в интервале от 0.135 до 0.213. Заряды на атомах N равны -0.165 и -0.184. Заряды на атомах Р равны 1.259 и 1.549. Заряды на атомах О в глицероловой связке отрицательны, их значения по модулю меньше, чем для зарядов на атомах О фосфатной группы. Таким образом, суммарный заряд холиновой группы положителен, что обусловлено большим числом атомов О в фосфатной группе и глицероловой связке, оттягивающих на себя электронную плотность.

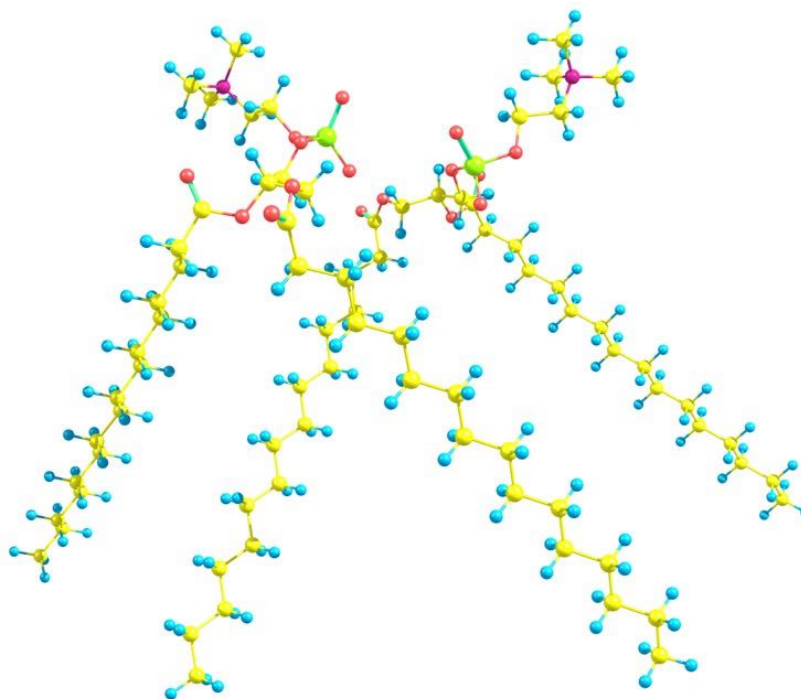


Рисунок 1. Оптимизированная структура димера фосфотидилхолина (Н – голубой, С – желтый, О – красный, Р – зеленый, N – фиолетовый).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90223.





Кристаллизация и структурные исследования новых сольватов Грамицидина С (Gramicidin S)

Курилова К.А.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: rockatmidnight1@gmail.com

Грамицидин С является антибиотиком [1], широко используемым в качестве местного антибактериального средства при лечении инфекционно-воспалительных заболеваний полости рта и горла [2]. Это циклический олигопептид, состоящий из 10 аминокислотных остатков, имеющий брутто-формулу $C_{60}H_{92}N_{12}O_{10}$ [3]. Из литературных данных и записей кембриджского банка структурных данных известны параметры ячеек более 20 твёрдых форм грамицидина С (сольваты, гидраты, соли с различными противоионами), однако структура описана только для четырёх из них. Различные сольваты и соли Грамицидина С отличаются друг от друга структурой, следовательно, и свойствами. Существующая твердая форма грамицидина плохо растворима в воде, что ограничивает лекарственные формы, в которых она может использоваться. Получение новых твердых форм грамицидина С открывает путь для создания новых лекарственных форм этого соединения

В ходе работы из водно-этанольных растворов были подобраны условия для выращивания монокристаллов сольвата Грамицидина С. На лабораторном дифрактометре «Xcalibur Gemini R Ultra» (НОЦ «МДЭБТ» ФЕН НГУ) были определены параметры элементарной ячейки, однако массив данных, полученный на дифрактометре, не позволял решить кристаллическую структуру методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для сбора данных РСА, пригодных для решения структуры, монокристаллы сольвата Грамицидина С были отправлены в НИЦ "Курчатовский институт" на источник синхротронного излучения (станция «Белок»). В результате нескольких экспериментов были выявлены кристаллы, соответствующие двум разным сольватам Грамицидина С с параметрами элементарных ячеек: моноклинная ($a=20.106(1)$, $b=37.579(1)$, $c=20.965(1)$, $\beta=114,002(3)$) и ромбическая ($a=18.96(2)$, $b=48.92(3)$, $c=102.55(6)$). Затем, кристаллические структуры полученных сольватов были решены методом молекулярного замещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4) и НГУ на оборудовании НОЦ «МДЭБТ» НГУ и НИЦ "Курчатовский институт" (номер заявки 1188).

Литература

1. Kondejewski L. H. и др. Gramicidin S is active against both gram-positive and gram-negative bacteria // Int. J. Pept. Protein Res. 1996. V. 47. № 6. P. 460–466.
2. Sergiev P. G. Clinical Use of Gramicidin S // Lancet. 1944. V. 244. № 6327. P. 717–718.
3. PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 73357, Gramicidin S; [cited 2021 Feb.20].
URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Gramicidin-S>.



Моно-, ди- и тримеры тиофена в «квантовой теории атомов в молекулах»

Куручкин Г.А.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: Garinchik@yandex.ru

Полиothiофен и его производные находят основное применение в качестве проводящих полимеров и сенсоров, как мономеры входят в состав различных сложных соединений, дополняя или изменяя их физико-химические параметры и т.д. Поэтому определение и уточнение их физико-химических свойств является актуальным.

Оптимизация молекул тиофена (I) и его ди- (II, III) и тримеров (IV) (Рисунок 1) проведена методом ВЗLYP с использованием программы Gaussian03. Заряды на атомах получены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» [1] с помощью пакета AIMALL, суммированы в заряды групп - $q(R)$ и сведены в таблицу (Таблица 1). Ранее электронное строение I рассмотрено в работе [2].

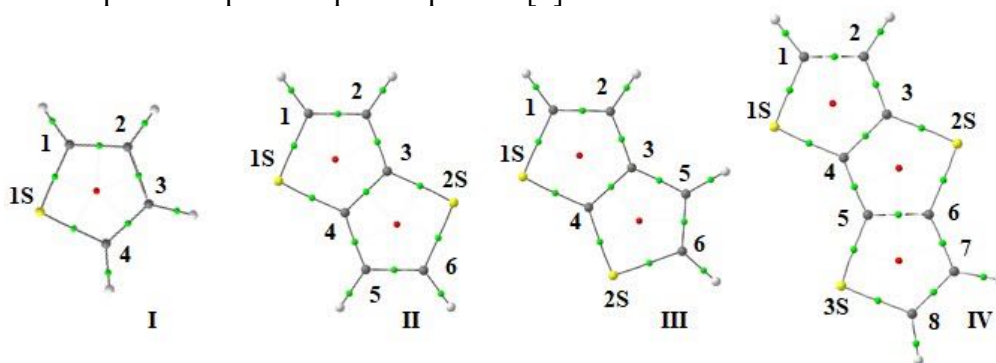


Рисунок 1. Молекула тиофена – I, тиено[3,2-b]тиофена - II, тиено[2,3-b]тиофена - III, дитиено[3,2-b:2',3'-d]тиофена – IV; показаны ядра атомов, связевые пути, критические точки (3; -1) и (3; +1) и межатомные поверхности в плоскости колец.

Донором электронной плотности $\rho(r)$ для ближайших атомов С и групп СН в молекулах I, II, III, IV является сера. Это отражено в положительной величине заряда ее атомного бассейна (Табл.). Рассмотренные молекулы обладают C_{2v} группой симметрии и распределение $\rho(r)$ по С и СН носит симметричный характер относительно S. Сопряжение электронной системы С и СН в I, II, III, IV неравномерно, что следует из увеличения $\rho(r)$ в С и СН (отрицательная величина их $q(R)$), ближайших к S, и уменьшения $\rho(r)$ в С и СН, расположенных далее (положительная величина их $q(R)$).

Отличие в расположении серы в II и III по разному влияет на сопряжение системы. Отток $\rho(r)$ с серы в область ароматического кольца в случае III больше, чем в II, что выражено в $q(S)$ (в II $q(S) = 0,240$ а.е., а в III $q(S) = 0,273$ а.е.).

Таблица 1. Заряды групп С, СН, S ($q(R)$) молекул I, II, III, IV, в а.е.*

	1	2	3	4	1S	5	6	2S	7	8	3S
I	-0,161	0,038	0,038	-0,161	0,246	-	-	-	-	-	-
II	-0,131	0,074	-0,184	-0,184	0,240	0,074	-0,131	0,240	-	-	-
III	-0,133	0,056	0,019	-0,410	0,273	0,056	-0,133	0,273		-	-
IV	-0,128	0,077	-0,159	-0,166	0,260	-0,166	-0,159	0,233	0,077	-0,128	0,260

* - нумерация групп в соединениях соответствует номеру группы (Рисунок 1).

Литература

- Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528 с.
- Куручкин Г.А., Русакова Н.П., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. серосодержащие гетероциклы на основе бензола и гексана с точки зрения квантовой теории атомов в молекулах // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2020. № 2 (40). С. 53-61.



**Роль белкового окружения в динамике прямой и обратной реакции
фотоизомеризации протонированного основания Шиффа
в бактериальных и животных родопсинах**

Кусочек П.А., Логвинов В.В.

Аспирант, 4 курс аспирантуры

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

E-mail: paul_kus@mail.ru

Родопсины – светочувствительные белки, которые используют энергию света для осуществления различных биологических функций в клетках бактерий и животных. Хромофор родопсинов – протонированное основание Шиффа ретиналя (ПОШР), которое претерпевает реакцию первичной фотоизомеризации при поглощении фотона. ПОШР находится в полностью-транс конфигурации в клетках бактерий и изомеризуется в 13-цис форму, тогда как в клетках животных изомеризация протекает из 11-цис в полностью-транс форму. Реакция фотоизомеризации ПОШР протекает с высокими скоростями на временах порядка сотен фемтосекунд, и такие высокие скорости достигаются разными путями в различных родопсинах. Недавно нами было показано, что животные родопсины используют уникальные фотофизические свойства 11-цис хромофора, тогда как бактериальные родопсины изменяют как специфичность, так и скорость изомеризации их полностью-транс хромофора. В данной работе нами исследуется роль белкового окружения в динамике прямой и обратной реакций фотоизомеризации ПОШР, протекающих на ранних временах, в бактериальных и животных родопсинах.

Используя многоконfigurационную квазивыврожденную теорию возмущений (ХМСQDPT2) в сочетании с методом потенциалов эффективных фрагментов (EFP), рассчитаны электронно-колебательные спектры полностью-транс и 13-цис ПОШР в активном центре бактериального родопсина KR2 до и после фотоизомеризации, соответственно, где 13-цис форма соответствует К-интермедиату фотоцикла. Аналогичный расчет был сделан для 11-цис и полностью-транс изомеров ПОШР в активном центре животного родопсина быка, где полностью-транс форма соответствует состоянию ПОШР после фотоизомеризации и отвечает интермедиату батородопсину. Сравнительный анализ вибронной структуры полученных спектров для реагентов и интермедиатов выявил изменение активности и специфичности колебательных мод полиеновой цепи ПОШР в различных белковых окружениях. Так, в случае родопсина KR2 валентные колебания полиеновой цепи ретиналя локализованы на связи $C_{13}=C_{14}$, при этом в зрительном родопсине быка аналогичная колебательная мода сосредоточена на связи $C_{11}=C_{12}$. Также в бактериальном родопсине становятся активными внеплоскостные колебания атомов водорода (НООР) при связи $C_{13}=C_{14}$, а в животном родопсине - при связи $C_{11}=C_{12}$, что в совокупности с локализацией колебательных мод на данных связях способствует реакции фотоизомеризации. В газовой фазе ни локализации валентных колебаний, ни активных НООР мод обнаружено не было. Таким образом, белковое окружение в рассматриваемых родопсинах селективно изменяет специфичность и активность колебательных мод, что обеспечивает протекание реакции фотоизомеризации по определенной двойной связи.

Автор выражает благодарность научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера, закупленного по программе развития МГУ имени М.В.Ломоносова. Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант №19-33-90254 Аспиранты).





Роль электронной обменной корреляции в водородных связях в молекулярных комплексах

Левина Е.О.^{1,2}

Аспирант, 3 год обучения

¹Московский физико-технический институт, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии»

РАН, Москва, Россия

E-mail: 113033@mail.ru

Водородные связи (Н-связи) являются одними из ключевых межмолекулярных взаимодействий, широко исследуемых экспериментальными и теоретическими подходами. Электроплотностные дескрипторы и различные схемы декомпозиции энергии являются одними из наиболее используемых теоретических методов для исследования природы химического связывания. Другой набирающий популярность метод – анализ одноэлектронных потенциалов (электростатического, обменно-корреляционного, потенциалов Вайцзеккера и Паули) и соответствующих сил в молекулярных системах. Несмотря на то, что совместное применение данных подходов способно давать всеобъемлющую картину химического связывания, до сих пор не было проведено исследования Н-связей с позиций всех указанных методов.

Используя данных комбинированный подход, нами исследовалось [1] влияние обменной электронной корреляции на электроплотностные и энергетические особенности D-H...A (O-H...O, N-H...O и S-H...O) связей в изолированных и сольватированных системах. Для этого были исследованы 150 комплексов замещенных бензойных кислот, фенолов, анилинов и тиофенолов с водой, рассчитанные методом функционала плотности. Молекула воды во всех случаях выступала как акцептор Н-связи. Выбор приближения (функционалы: PBE, B3LYP, ω B97X; базисные наборы: 6-31G**, 6-311++G** и def2-TZVPPD) не оказывал влияния на полученные результаты.

Влияние донорных (DH) и акцепторных (A) групп на электронную плотность в области H...A обусловлено электронной обменной корреляцией, как следует из анализа потенциалов, содержащих в себе данную информацию. Изменения ширины и высоты обменно-корреляционного потенциала в области H...A оказывается связанным с изменениями вкладов функции влияния групп DH и A; тогда как потенциал Паули не демонстрирует данной тенденции. Таким образом, влияние групп, формирующих Н-связь, оказывается связанным с особенностями электронной локализации в области связи, но не зависит от подвижности дырки Ферми. Высота барьера обменно-корреляционного потенциала согласуется с изменениями энергии Н-связи для заданного типа D-H...A связей, в то время как электростатическое взаимодействие обуславливает разницу в энергиях между различными типами связей. Различия в энергиях Н-связей в изолированных и сольватированных системах также обусловлено особенностями обменной корреляции. Это было подтверждено анализом соответствующей части обменно-корреляционного потенциала, обменно-корреляционной компоненты энергии взаимодействия (оцененной в рамках метода взаимодействующих атомов) и анализом индексов делокализации. Таким образом, данный подход может быть рекомендован для дальнейшего исследования нековалентных взаимодействий. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 20-33-90021).

Литература

1. Levina E.O., Khrenova M.G., Tsirelson V.G. The explicit role of electron exchange in the hydrogen bonded molecular complexes // J. Comp. Chem., 2021 (DOI 10.1002/JCC.26507).



**Влияние анизотропии на свойства матрично-изолированного атома в Р состоянии****Лейбин И.В.***Аспирант, 1 год обучения**Сколковский институт Науки и Технологий, Москва, Россия**E-mail: iosif.leibin@skoltech.ru*

Матрицы, в частности кристаллы инертных газов, представляют собой удобную модель для изучения общих закономерностей, присущих неоднородным твердым телам. Исследование диффузии атома кислорода в кристаллах Ar, Kr, Xe [1] показало, что поведение матрично-изолированных атомов в полносимметричных и анизотропных электронных состояниях сильно отличается. Основное состояние атома кислорода – 3P . В общем виде потенциальную энергию взаимодействия подобного атома с атомом инертного газа можно представить в виде разложения [2]: $V(R) = V_0(R) + V_2(R)$, где R – межъядерное расстояние, а V – полная потенциальная энергия. Первый член в данном разложении представляет собой изотропную часть потенциала, в то время как V_2 содержит в себе эффекты, связанные с анизотропией взаимодействия.

В настоящей работе была разработана модель, которая позволяет оценить влияние величины и знака анизотропии на строение сайтов захвата и активационные барьеры миграции. Для этого в вышеприведенное разложение был введен параметр λ : $V(R) = V_0(R) + \lambda V_2(R)$. Таким образом, при значении параметра $\lambda = 0$ взаимодействие атома O с окружением изотропно, а при $\lambda = 1$ модель передает реальные свойства атома кислорода, согласующиеся с экспериментальными данными [1]. Изотропная часть, V_0 , остается неизменной, что позволяет отделить эффекты, связанные с анизотропией, от явлений, связанных с размером атома.

При переходе от изотропного приближения ($\lambda = 0$) к $\lambda = 1$, меняется симметрия и энергетика сайтов захвата, вид путей миграции и соответствующие им активационные барьеры. Ранее было показано [1], что анизотропия взаимодействия атома кислорода с окружением значительно облегчает его диффузию в кристалле.

Настоящая работа посвящена изучению влияния знака и величины параметра анизотропии λ на свойства модельного матрично-изолированного атома, за основу которого взят атом кислорода. В частности, было показано, что при знаке параметра анизотропии -1 появляется новый стабильный сайт захвата для атомов в междоузлиях. Была составлена зависимость барьеров активации диффузии и энергий образования сайтов захвата для атома кислорода с параметром λ , принимающим значения в интервале от -1.5 до 1.5 . Аналогичный подход был применен для атома бария в возбужденном состоянии, что позволило выявить несколько закономерностей, связанных с влиянием анизотропии взаимодействия атома с матрицей на его спектры испускания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-13-01466).

Литература

1. I.V. Leibin, I.S. Kalinina, D.S. Bezrukov A.A. Buchachenko. Modeling of the thermal migration mechanisms of atomic oxygen in Ar, Kr and Xe crystals // The Journal of Chemical Physics. 2021. V. 154. p. 44305–44320.
2. R.V. Krems, A.A. Buchachenko. Electronic interaction anisotropy between open-shell lanthanide atoms and helium from cold collision experiment // The Journal of Chemical Physics. 2005. V. 123, p. 101101–101106.





Дизайн самособирающихся функционализирующих слоев поверхности платинового катализатора для стереоселективной адсорбции

Лившиц Г.Д., Игнатов С.К.

Студент, 4 курс бакалавриата

*Нижегородский государственный университет имени Н.И.Лобачевского,
химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: grigory.livshits@gmail.com

Создание катализаторов, обладающих стереоселективностью могло бы оказать существенный экономический эффект в таких областях промышленности, как парфюмерная, косметологическая, фармакологическая. В настоящей работе подходом к данной проблеме является разработка специальных покрытий поверхности с известным каталитическим действием, которые бы дискриминировали стереоизомеры при их сближении с поверхностью и обеспечивали протекание каталитической реакции только с одним из них. Так, были проведены дизайн данных покрытий и теоретическая проверка их ориентирующего действия при адсорбции хиральных реагентов. В качестве компонентов данных дискриминирующих покрытий были рассмотрены 7 вариантов конденсированных производных пиридина, которые далее называются ориентирующими лигандами (ОЛ). Их оптимальная структура и энергетические характеристики были рассчитаны методами DFT(B3LYP/6-31G(d,p)) и PM6. Поверхность катализатора моделировалась кластерами Pt₃₆, Pt₆₄, Pt₁₀₀, которые соответствовали фрагментам (6x6), (8x8), (10x10) поверхности (100) монокристалла платины. На поверхность платины помещались два ОЛ, моделирующих лигандный монослой. Полученная модель оптимизировалась при фиксированных боковых атомах Pt методами PM6 и DFT (B3LYP в псевдопотенциальных базисах LANL2DZ и CRENBS для атомов Pt и 6-31G(d,p), LANL2DZ для остальных атомов). По результатам данной оптимизации были выбраны ОЛ, обладающие лучшими геометрическими характеристиками монослоя и лучшей энергией адсорбции. Для них было проведено исследование адсорбции хирального реагента (системы «поверхность платины + 2 ориентирующих лиганда + стереоизомер реагента»).

Установлено, что энергия взаимодействия различных непредельных кетонов с модифицированной поверхностью недостаточна для их адсорбции. Вместе с тем, аминокислоты образуют устойчивые адсорбционные комплексы с поверхностью катализатора, энергия которых определяется их хиральностью. Так, энергия адсорбции D-пролина на поверхности, модифицированной серосодержащим лигандом, находится в пределах 8-23 ккал/моль, а L-пролина – 6-13 ккал/моль. Такая существенная разница в энергиях адсорбции позволяет сделать вывод о том, что использованный в настоящей работе принцип функционалирования платиновой поверхности может быть использован для стереоселективной адсорбции и катализа различных реагентов.

Для оценки температурного диапазона применимости данных катализаторов в настоящее время выполняется молекулярно-динамическое исследование монослоев лигандов, дополненных алифатическими цепями, обеспечивающими их вертикальную ориентацию на поверхности платины, с использованием силовых полей ReaxFF.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 20-03-00282, 18-43-520012.

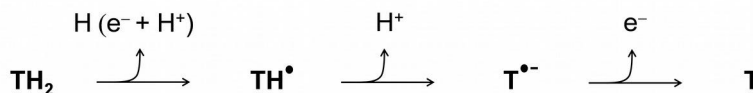
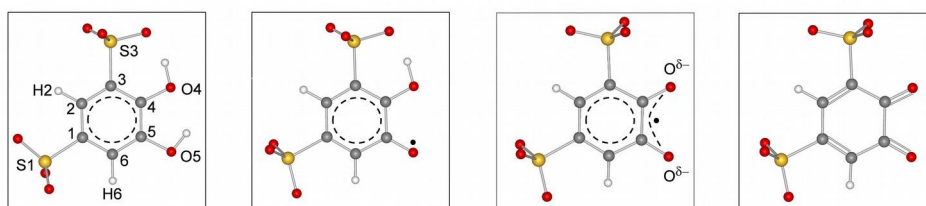




**Взаимодействие супероксидного радикала со спиновой ловушкой тайрон:
моделирование методом функционала плотности**
Любимовский С.О.

*Студент, 6 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: nektoketon@gmail.com*

Супероксидный анион-радикал $O_2^{\bullet-}$ относится к активным формам кислорода (АФК), избыток и недостаток которых крайне опасен для живых организмов. Для регистрации супероксидного радикала в биологических и биохимических системах используются так называемые спиновые ловушки, в частности тайрон TN_2 (динатриевая соль 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислоты):



Окисление TN_2 супероксидным радикалом $O_2^{\bullet-}$ ($TN_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow T^{\bullet-} + H_2O_2$) приводит к появлению радикалов семихинонового типа $T^{\bullet-}$, имеющих достаточное время жизни для регистрации их методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Те же парамагнитные продукты $T^{\bullet-}$ могут возникать при восстановлении окисленной хиноновой формы тайрона T супероксидным радикалом ($T + O_2^{\bullet-} \rightarrow T^{\bullet-} + O_2$). В настоящей работе с использованием метода функционала плотности проведено моделирование процессов образования радикалов $T^{\bullet-}$ и их спектров ЭПР в водной среде, в том числе в присутствии ионов H^+ и ионов металлов (Na^+ , Mg^{2+}), находящихся в морской воде в больших количествах. Для моделирования сольватной оболочки тайрона использовали 40 молекул воды. На основании полученных данных и их сопоставления с данными эксперимента сделаны следующие выводы:

1. Радикалы $T^{\bullet-}$ образуются в реакциях $O_2^{\bullet-}$ как с восстановленной (TN_2), так и с окисленной (T) формой тайрона.

2. Протоны водной среды принимают активное участие в процессах образования радикалов $T^{\bullet-}$, а также в процессах их дисмутации ($2T^{\bullet-} + 2H_3O^+ \rightarrow TN_2 + T + 2H_2O$).

3. Рассчитанные константы изотропного сверхтонкого взаимодействия между неспаренным электроном и ядрами атомов $H2$ и $H6$ C_6 -кольца радикалов $T^{\bullet-}$, окруженных 40 молекулами воды, находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными константами этих радикалов, полученных в результате реакции тайрона с KO_2 в дистиллированной воде.

4. Наблюдаемые в спектрах ЭПР радикалов $T^{\bullet-}$ изменения при использовании в качестве растворителя воды, содержащей ионы Na^+ и Mg^{2+} , связаны с образованием контактной ионной пары $T^{\bullet-}Mg^{2+}$, в которой ион магния непосредственно связан с атомами $O4$ и $O5$ радикала тайрона.

Результаты работы представлены в виде научной статьи (Liubimovskii S.O., Ustynyuk L.Yu., and Tikhonov A.N. Superoxide radical scavenging by sodium 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonate dissolved in water: experimental and quantum chemical studies // Journal of Molecular Liquids. 2021, in press).



**Молекулярно-динамическое моделирование смеси PC71BM / ODT****Малышев М.Д.***Аспирант, 3 год обучения**Тверской государственной университет, Тверь, Россия**E-mail: bggf@bk.ru*

Благодаря таким преимуществам как низкая стоимость, легкий вес, простота производственного процесса, механическая гибкость и т.д., органические фотоэлектрические элементы рассматриваются в качестве многообещающей альтернативы обычным кремниевым солнечным элементам. Наиболее часто используемыми акцепторами электронов в органических фотоэлектрических элементах являются фуллерены. С момента своего открытия фуллерены привлекли внимание большого числа исследователей благодаря своим уникальным электрохимическим, фотофизическим, биологическим и другим свойствам. Превосходные электронные характеристики этих молекул важны для создания нелинейных оптических материалов и эффективных фотоэлектрических устройств, получаемых путем смешивания с проводящими полимерами.

Несмотря на чрезвычайно высокую поляризуемость молекул фуллерена, их растворимость в полярных растворителях (ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др.) ничтожно мала. Таким образом, для получения различных наноматериалов поверхность фуллеренов необходимо модифицировать. В зависимости от химической природы модификатора поверхности производные фуллерена могут самоорганизовываться в широкий спектр одномерных, двухмерных и трехмерных супрамолекулярных структур.

Экспериментальные исследования обнаружили свидетельства кристаллизации фуллеренов в присутствии высококипящих добавок. Существенным является то, что использование комбинированных растворителей, содержащих добавки, такие как октандитиол, диодоктан и другие, увеличивает эффективность преобразования энергии до 10% и выше. На сегодняшний день механизм влияния добавок растворителей до конца не изучен, однако их использование является частью универсальной стратегии производства и оптимизации внутренней морфологии высокоэффективных органических фотоэлектрических элементов.

В настоящем докладе сообщается о первом, насколько известно, наблюдении молекулярных самосборок метилового эфира фенил-С71-масляной кислоты (PC71BM) в присутствии растворителя на основе высококипящего октана 1,8-октандитиола (ODT). Исследование структуры агрегатов фуллеренов, образующихся в результате их взаимодействия с добавками, осуществлялось в рамках метода атомистической молекулярной динамики с помощью пакета LAMMPS. Распределение молекул в ячейке моделирования указывает на формирование трехмерных сетчатых структур, образованных двумя взаимопроникающими фазами: фуллеренами и молекулами ODT. Вероятнее всего, это обусловлено тонким балансом между взаимодействиями сфероидов фуллерена, модификатора поверхности и молекул добавки. Для отслеживания структурных изменений в моделируемых образцах рассчитывался статистический структурный фактор $S(q)$.

Полученные результаты полезны для лучшего фундаментального понимания влияния добавок на эволюцию смесей сопряженных полимеров / модифицированных фуллеренов, что является ключевым фактором при разработке новых высокоэффективных органических фотоэлектрических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-53-52004) с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (МСЦ РАН). Автор также выражает благодарность П.В. Комарову (ИНЭОС РАН, ТвГУ) за обсуждение результатов и ценные советы.





Применение квантовых вычислений для расчета основного состояния молекулы CO

Мальков М.Н.¹, Измоденов Д.В.¹, Петрайкин Ф.А.²

Аспирант, 1 год обучения

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной медицины, Москва, Россия

E-mail: maxim.malkov@qpd.chem.msu.ru

Практические проблемы моделирования квантовых систем на современных классических компьютерах хорошо известны в сообществах квантовой химии и квантовой физики. Ни один из существующих на данный момент методов расчетов не может гарантировать высокую точность и быстрдействие одновременно.

Бурно развивающиеся наука и практика применения квантовых вычислениях могут стать хорошим подспорьем для задач квантовой химии [1]. В последние два десятилетия были достигнуты значительные успехи в разработке алгоритмов [2-4] и физического оборудования [5-7] для квантовых вычислений, предвещающая революцию в моделировании квантовых систем.

В настоящей работе мы продемонстрировали возможность расчета кривой потенциальной энергии молекулы CO в минимальном базисном наборе STO-3G при помощи эмулятора квантового компьютера. На первом этапе было построено кубитное представление гамильтониана при помощи преобразования Жордана-Вигнера в формализме вторичного квантования. Сам расчет проводился при помощи разработанного метода кубитных связанных кластеров [8], полученные результаты сравнивались с рассчитанными в классическом методе связанных кластеров и методе полного КВ.

Литература

1. Cao, Yudong, et al. "Quantum chemistry in the age of quantum computing." *Chemical reviews* 119.19 (2019): 10856-10915.
2. Johnson, Peter D., et al. "QVECTOR: an algorithm for device-tailored quantum error correction." *arXiv preprint arXiv:1711.02249* (2017).
3. Sawaya, Nicolas PD, and Joonsuk Huh. "Quantum algorithm for calculating molecular vibronic spectra." *The journal of physical chemistry letters* 10.13 (2019): 3586-3591.
4. Guerreschi, Gian Giacomo, and Mikhail Smelyanskiy. "Practical optimization for hybrid quantum-classical algorithms." *arXiv preprint arXiv:1701.01450* (2017).
5. Brown, Kenneth R., Jungsang Kim, and Christopher Monroe. "Co-designing a scalable quantum computer with trapped atomic ions." *npj Quantum Information* 2.1 (2016): 1-10.
6. Everitt, Henry O., ed. *Experimental aspects of quantum computing*. Vol. 61. Berlin: Springer, 2005.
7. Gambetta, Jay M., Jerry M. Chow, and Matthias Steffen. "Building logical qubits in a superconducting quantum computing system." *npj Quantum Information* 3.1 (2017): 1-7.
8. Ryabinkin, Ilya G., et al. "Qubit coupled cluster method: a systematic approach to quantum chemistry on a quantum computer." *Journal of chemical theory and computation* 14.12 (2018): 6317-6326.





Теоретическое моделирование реакций гидрирования наноразмерных магниевых кластеров, допированных атомами переходных 3d-металлов

Мальцев А.П.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: maltsevalexsej@gmail.com

Магний – перспективный материал для обратимого хранения водорода благодаря высокой емкости образующихся гидридов. Однако он уступает другим материалам из-за низких скоростей процессов сорбции-десорбции. В области наноразмерных материалов, где можно ожидать наилучшей кинетики, эксперимент сталкивается с трудностями, и информация о механизмах гидрирования наноразмерных кластеров в литературе очень ограничена. Здесь могут быть полезными квантово-химические расчеты.

В работе выполнены квантово-химические расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) гидрирования наноразмерных магниевых кластеров: гомоядерного кластера Mg_{18} , магниевых кластеров допированных 3d-металлами ($M = Ti-Ni$) $Mg_{17}M$. Определены локальные минимумы ППЭ в окрестностях низколежащих изомеров, интермедиатов и переходных состояний, рассчитаны их геометрические, энергетические и спектроскопические параметры. Проанализировано влияние допанта и его положение на магниевом каркасе; качественно сравнены металлы в качестве катализаторов; определены тенденции изменений активационных барьеров и энергий ключевых стадий в зависимости от числа сорбированных молекул водорода H_2 . Проанализирована тенденция атома допанта к погружению внутрь магниевых кластеров, показана способность водородных мостиков NiH_2 и NiH_4 к стабилизации активного центра на поверхности магниевых кластеров.

Для гомоядерного кластера Mg_{18} лимитирующей найдена стадия сорбции и диссоциации молекулы H_2 с активационными барьерами ~ 30 ккал/моль. Допирование 3d-металлами снижает барьеры сорбции до 1–5 ккал/моль и приводит к изменению лимитирующей стадии на группу стадий очистки активного центра. Допирование увеличивает энергетический выход реакций с 5 ккал/моль (случай Mg_{18}) до 15 ккал/моль (случай $Mg_{17}M$). ППЭ кластеров, допированных никелем, соответствуют наименьшим активационным барьерам, не превышающим 15 ккал/моль, которые могут быть преодолимы при умеренном повышении давления и температуры.

Энергетический выход реакции гидрирования для реакций с Ni минимален (по сравнению с другими металлами), что обуславливает наименьший активационный барьер на пути обратной реакции, в связи с чем, никель может быть наилучшим катализатором из 3d-металлов для обратимого гидрирования.

По результатам работы опубликованы следующие статьи:

1. A.P. Maltsev, O.P. Charkin, Russ. J. Inorg. Chem. **65**, 185 (2020).
2. A.P. Maltsev, O.P. Charkin, Russ. J. Inorg. Chem. **65**, 1204 (2020).
3. O.P. Charkin, A.P. Maltsev, J. Phys. Chem. A, in revision.



QТАИМ исследование глутамина и глутаминовой кислоты

Матус Я.А.

Студент, 4 курс специалитета

ФГБОУ ВО Тверской государственной университет, химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: yana-matus1999@mail.ru

Глутаминовая кислота (I) и глутамин (II) (Рис. 1) — важные аминокислоты в жизни человека: оптически активные L-формы АМК участвуют в биосинтезе белков. Объектами квантовохимического исследования выбраны I и II. Для них проведена оптимизация геометрии методом V3LYP и получены заряды атомов в рамках «квантовой теории атомов в молекулах», которые затем были суммированы в групповые характеристики: $q(R)$. Ранее данная методика была рассмотрена в работах [1-3].

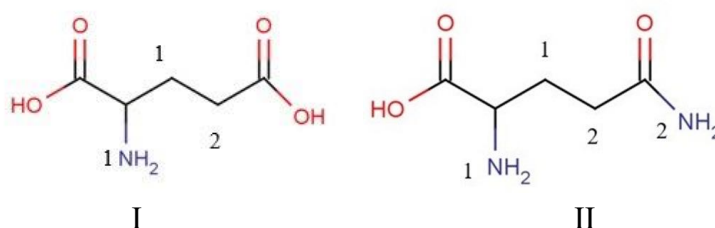


Рисунок 1. Молекулярные графы молекул: I - глутаминовой кислоты и II - глутамина.

Функциональные группы NH_2 и COOH обладают отрицательной величиной $q(R)$, следовательно, проявляют индуктивный эффект на соседние группы, стягивая с них электронную плотность в свой атомный бассейн, что сопровождается уменьшением их заряда. Сопоставление $q(R)$ (Таблица 1) АМК выделяет в II наиболее электроотрицательную аминогруппу, связанную с карбонилем, что отражается в более низкой величине ее $q(R)$ ($q(2\text{NH}_2) = -0,354$ а.е.). В этом же соединении карбоксильная группа также обладает наименьшим $q(\text{COOH})$ по сравнению с I. Такое возможно вследствие меньшего индуктивного эффекта фрагмента $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ на ближайшие метиленовые группы в II ($q(\text{C}(\text{O})\text{NH}_2) = -0,079$ а.е.) по сравнению с находящейся в идентичном положении COOH в I.

Таблица 1. Заряды групп $q(R)$ молекул глутаминовой кислоты (I) и глутамина (II), в а.е.

	$q(R)$, а.е.							
	1 NH_2	CH	1 COOH	1 CH_2	2 CH_2	2 COOH	CO	2 NH_2
I	-0,296	0,418	-0,185	0,111	0,103	-0,151		
II	-0,298	0,414	-0,188	0,112	0,040		0,275	-0,354

Литература

1. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Слабые взаимодействия в диметиланилине и его производных // Журнал структурной химии. 2020, Т.61, №12. с. 1951-1957.
2. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Сравнительный анализ электронного строения и электроотрицательности групп неразветвлённых простых эфиров сульфокислоты // Журнал структурной химии. 2015, Т. 56. № 1. с. 29-3.
3. Русакова Н.П., Курочкин Г.А., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. Серосодержащие гетероциклы на основе бензола и гексана с точки зрения квантовой теории атомов в молекулах // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2020, № 2 (40). с. 53-61.



Исследование влияния стэкинг взаимодействий на спектры поглощения хромофоров GFP-подобных белков в газовой фазе и белках

Мулашкин Ф.Д.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: fedor.mulashkin@gmail.com

Семейство GFP-подобных белков играет важную роль в современной биохимии, поскольку позволяет проводить ряд наблюдений *in vivo*: локализация и взаимодействие белков, измерения внутриклеточных концентраций ионов, отображение экспрессии генов и т. д.

В данной работе изучается влияние стэкинг взаимодействий на энергию вертикального электронного перехода в модельных молекулах хромофоров белков mOrange, GFP, RFP и wasCFP. В предыдущих исследованиях по данной тематике было показано, что энергия вертикального перехода прямо пропорциональна вариации дипольного момента молекулы (DMV), поэтому данный параметр был выбран для количественного измерения влияния различных ароматических молекул на фотофизические свойства хромофора.

Равновесные геометрические параметры модельных структур хромофоров с ароматическими молекулами, находящимися с ним в стэкинге, получены методом MP2. Первичный отбор орбиталей для активного пространства (6 дважды занятых и 6 свободных π -орбиталей) проводился по результатам расчета методом CIS. Оптимизация орбиталей проводилась многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном пространстве активных орбиталей (CASSCF). Для определения энергий вертикального $S_{0,\min}$ - S_1 перехода использован метод квазивыврожденной теории возмущений в варианте XMCQDPT2, в котором последовательно увеличивалась размерность эффективного гамильтониана до достижения постоянного значения энергии перехода. Для вычисления вариации дипольного момента систем использовался программный пакет Multiwfn; в качестве входных данных использовалась электронная плотность основного и первого возбужденного электронных состояний, рассчитанная методами TDDFT и CASSCF(12/12). Аналогичные расчеты проводились и для оптимизированных структур хромофора белка DsRed в различном аминокислотном окружении. После расчета вариаций дипольного момента в локальных минимумах был проведен расчет DMV вдоль молекулярно-динамических (МД) траекторий. Все квантовомеханические расчеты проводились в базисе cc-pvdz в программном пакете FireFly и Orca.

По результатам расчетов для систем, состоящих из хромофора белка mOrange/GFP/RFP/wasCFP и различных стэкинг-партнеров, а также для хромофора белка DsRed в различном аминокислотном окружении, была установлена линейная зависимость энергии вертикального перехода от вариации дипольного момента, рассчитанного различными методами. В результате расчета вдоль МД траектории были получены полосы поглощения, похожие по форме и относительным положениям максимумов на экспериментальные.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В.Ломоносова.





Молекулярное моделирование образования наночастиц сульфида серебра в процессе бактериального синтеза

Наумов А.А., Пластун И.Л., Захаров А.А.

Аспирант, 3 год обучения

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Кафедра «Информационная безопасность автоматизированных систем»,

Саратов, Россия

E-mail: offhid@mail.ru

Применение биогенных наночастиц вызывает все больший интерес в биофизике и медицине. Благодаря высокой степени биосовместимости и малым размерам наночастицы находят свое применение как фотолюминесцентные квантовые точки для диагностики и мониторинга различных биопроцессов, так же могут служить основой для адресной доставки и удержания лекарственных препаратов в клетках.

Методами квантовохимического моделирования в работе исследуются механизмы межмолекулярного взаимодействия, возникающего в ходе бактериального синтеза наночастиц сульфида серебра при помощи бактерий *Bacillus subtilis* 168 [1]. Было рассмотрено взаимодействие белка флагеллина, осаждающегося на поверхности наночастиц в ходе биосинтеза, с солями рабочих растворов. В качестве объектов исследования рассмотрены нестандартная аминокислота метиллизин из состава белка флагеллина, отвечающая за обволакивающие свойства, и соли рабочих растворов: нитрат серебра AgNO_3 и тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в окружении водного кластера. Молекулярное моделирование методами теории функционала плотности (ТФП) с функционалом B3LYP и базисным набором LANL2DZ и ИК-спектроскопия были использованы для изучения структуры и спектров молекулярных комплексов, образующихся при взаимодействии метиллизина, нитрата серебра и тиосульфата натрия в окружении водного кластера (см. рисунок 1). Сила взаимодействия определяется параметрами комплексообразования между метиллизином, нитратом серебра и тиосульфатом натрия. Эти взаимодействия рассматриваются на уровне образования водородных связей. Сила образовавшихся водородных связей оценивалась по длине водородного мостика и сдвигу частоты валентных колебаний O-H связей в ИК-спектрах молекулярного комплекса относительно ИК-спектра отдельных молекул.

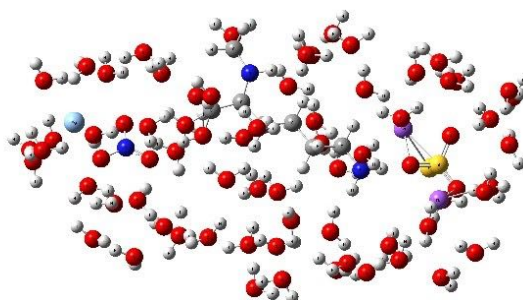


Рисунок 1. Структура молекулярного комплекса нитрата серебра AgNO_3 – метиллизина – тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в водном окружении.

В результате молекулярного моделирования было обнаружено, что метиллизин образует достаточно устойчивые молекулярные комплексы с нитратом серебра и тиосульфатом натрия в окружении водного кластера, о чем свидетельствует образование многочисленных связей средней силы.

Литература

1. Журавлева О.А., Воейкова Т.А., Кедик С.А., Грицкова И.А., Гусев С.А., Ретивов В.М., Кожухова Е.И., Дебабов В.Г. Перспектива применения биогенных квантовых точек наночастиц сульфидов серебра, кадмия и цинка для создания полимерных бионаноккомпозитных материалов // Тонкие химические технологии 2019. Т.14 вып.3. с.50-59.





Заряды и объемы групп изомеров декансульфона

Нефедова И.А.

Студент, 3 курс специалитета

Тверской государственный университет,
химико-технологический факультет, Тверь, РоссияE-mail: irina.nefedova1998@gmail.com

Алкилсульфоны и их производные – это одни из важных объектов исследования в органической химии, они играют важную роль в биохимических процессах. Недостаточная изученность данных соединений обусловлена высокой химической активностью атома серы. Объектами квантовохимического исследования выбраны девять молекул *n*-декансульфона $(\text{CH}_3-(\text{CH})_k\text{-R-(CH)}_l\text{-CH}_3)$, где $\text{R} = \text{S}(\text{O})_2$, $0 \leq k, l \leq 8$. Геометрия соединений оптимизирована методом B3LYP в программе Gaussian03. В терминах квантовой теории атомов в молекулах вычислены групповые заряды, объемы и были сведены в Таблицу. Результаты вычислений показывают зеркальную симметричность в $V(\text{R})$ при k, l равных 0, 8; 1, 7; 2, 6 и 3, 5, поэтому представлена только половина соединений. Аналогичное исследование эфиров сульфоксиловой кислоты и их радикалов проводилось в [1, 2].

Таблица 1. Заряды $q(\text{R})$ и объемы $V(\text{R})^*$ групп в изомерах положения *n*-декансульфона $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_k\text{-R-(CH}_2)_l\text{-CH}_3$, где $\text{R} = \text{S}(\text{O})_2$, $0 \leq k, l \leq 8$.

<i>k, l</i>	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
		<i>R</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>R</i>					
$q(\text{R}), \text{a.e.}$											
0, 8	0,039	-0,125	-0,040	0,091	0,009	0,015	0,004	0,004	0,000	0,017	-0,014
1, 7	0,103	-0,027	-0,159	-0,042	0,091	0,011	0,015	0,001	0,005	0,015	-0,012
2, 6	0,014	0,107	-0,043	-0,160	-0,042	0,090	0,011	0,014	0,002	0,019	-0,012
3, 5	0,007	0,025	0,090	-0,043	-0,159	-0,043	0,090	0,009	0,015	0,016	-0,008
4, 4	-0,007	0,030	0,010	0,090	-0,043	-0,160	-0,043	0,090	0,010	0,030	-0,007
$V(\text{R}), \text{\AA}^3$											
0, 8	31,8	48,1	23,0	22,4	23,5	23,4	23,4	23,5	23,5	23,6	33,0
1, 7	31,8	23,2	47,8	23,0	22,4	23,4	23,4	23,5	23,5	23,6	33,0
2, 6	32,8	22,6	23,1	47,8	23,0	22,4	23,4	23,4	23,5	23,6	33,0
3, 5	32,8	23,5	22,5	23,0	47,8	23,0	22,4	23,4	23,4	23,6	33,0
4, 4	32,9	23,6	23,4	23,5	23,0	47,8	23,0	23,5	23,4	23,6	32,9

*в затемненных ячейках выделены параметры $\text{S}(\text{O})_2$ группы

Стандартные величины заряда и объема группы $\text{S}(\text{O})_2$ в исследуемых соединениях составляют: $q(\text{S}(\text{O})_2)_{\text{cm}} = -0,159$ а.е., $V(\text{S}(\text{O})_2)_{\text{cm}} = 47,8 \text{\AA}^3$ (Таблица 1). Эти значения появляются в $(\text{CH}_3-(\text{CH})_k\text{-R-(CH)}_l\text{-CH}_3)$, когда k и l не равны нулю (между $\text{S}(\text{O})_2$ и CH_3 находится минимум одна CH_2) и не меняются. Заряд и объем находящегося рядом с $\text{S}(\text{O})_2$ метилена снижены ($q(\text{CH}_2) = -0,043$ а.е., $V(\text{CH}_2)_{\text{cm}} = 23,0 \text{\AA}^3$) по отношению к стандартным величинам ($q(\text{CH}_2) = 0,000$ а.е., $V(\text{CH}_2)_{\text{cm}} = 23,5 \text{\AA}^3$), что вызвано оттоком электронной плотности ($\rho(\text{R})$) с соседних CH_2 (до четырех CH_2 в обе стороны) в атомный бассейн $\text{S}(\text{O})_2$. Доля этой $\rho(\text{R})$ остается в бассейне соседней CH_2 , понижая ее заряд.

Литература

1. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Сравнительный анализ электронного строения и электроотрицательности групп неизвестных простых эфиров сульфоксиловой кислоты // *Журнал структурной химии*. 2015. Т. 56. №12. С 29-33.
2. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В. Электронное строение радикалов эфиров сульфоксиловой кислоты. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 96-102.



**Интерпретация продуктов окисления L-цистеина****Низаметдинова Л.А., Лусина О.В.**

Аспирант, 3 год обучения

Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: nizametdinvaliana@rambler.ru

Окислительные модификации цистеина и других тиолов являются центральным звеном в изучении механизмов динамической посттрансляционной регуляции белков и пептидов. Кроме того, окислительно-восстановительные процессы с участием тиолов взаимосвязаны со многими патологическими состояниями организма. В этой связи, выяснение детального механизма окисления L-цистеина, в том числе с участием соединений переходных металлов [1], может привести к лучшему пониманию окислительных процессов в организме [2].

Известно, что в зависимости от условий реакции, молекулярной структуры тиола, выбора окислителя, а также pH среды, окисление L-цистеина (1) может протекать с различной скоростью. В ходе реакции окисления тио-группа L-цистеина может быть окислена в L-цистин (2), L-цистеинсульфеновую (3), L-цистеинсульфиновую (4), L-цистеинсульфоновую кислоту и др. соединения [3], однако, интерпретация подобных продуктов окисления L-цистеина часто затруднена из-за похожего строения молекул. Кроме того, ¹H ЯМР соединений 1-5 в D₂O существенно зависит от pH среды.

В данной работе, методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также квантовохимического моделирования (программа Gaussian09, метод HF/6-311+G (d, p)) изучены продукты окисления L-цистеина. Установлены химические сдвиги (pH~9, таблица) и частоты L-цистина (2), L-цистеинсульфата (5), L-цистеинсульфеновой (3) и L-цистеинсульфиновой (4) кислот.

Соединение	$\delta^1\text{H}$ -ЯМР		$\delta^{13}\text{C}$ -ЯМР		
	CHH	CH ₂ CHCOOH	C ₁	C ₂	C ₃
L-cysH (1)	3.06 dd,	3.93 dd	25.45	56.47	172.85
L-cys ₂ (2)	3.08 dd, 3.28 dd	3.83 dd	42.06	54.61	178.64
L-cysOH (3)	2.89 dd, 3.05 dd	4.20 dd	35.55	47.91	173.00
L-cysO ₂ H (4)	3.39 dd, 3.56 dd	3.93 dd	49.37	53.03	178.93
L-cysSO ₃ H (5)	3.18 dd, 3.38 dd	4.10 dd	34.92	53.41	172.67

Структура полученных соединений доказана с применением встречного синтеза L-цистеинсульфата [4] и L-цистеинсульфоновой кислот [5].

Литература

1. Berestova T.V., Khursan S.L., Mustafin A.G. Experimental and theoretical substantiation of differences of geometric isomers of copper(II) α -amino acid chelates in ATR-FTIR spectra // J. Spectrochim. Acta, Part A. 2020, V. 229. p. 117950.
2. Leonard S. E., Carroll K. S. Chemical 'omics' approaches for understanding protein cysteine oxidation in biology // Curr. Opin. Chem. Biol. 2011, № 15. p. 88–102.
3. Берестова Т.В., Низаметдинова Л.А., Лусина О.В., Мустафин А.Г. Окисление L-цистеина в присутствии солей переходных металлов // Вестник Башкирского университета. 2020, № 25(2). с. 297-301.
4. Zecchini M., Lucas R., Gresley A. L. New Insights into the Cystine-Sulfite Reaction // Molecules. 2019, №. 24. p. 2377.
5. Darkwa J., Olojo R., Chikwana E., Simoyi R.H. Antioxidant Chemistry: Oxidation of L-Cysteine and Its Metabolites by Chlorite and Chlorine Dioxide // J. Phys. Chem. 2004, №. 108. p. 5576–5587.



**Квантово-химическое исследование смешаноэлементных гидридов** **BSiPH_6 и $\text{BSiPH}_6 \cdot \text{NMe}_3$** **Парфенюк Т.Н., Тимошкин А.Ю.***Студент, 1 курс магистратуры**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: parfenyuk.t.n@gmail.ru*

Смешаноэлементные гидриды элементов главных подгрупп могут применяться в качестве single-source прекурсоров для получения полупроводниковых материалов методами химического осаждения из газовой фазы [1, 2]. В отличие от элементоорганических соединений, применяющихся сейчас в этой области, водородные соединения при разложении не загрязняют получающийся продукт углеродом [3]. По сравнению с большим количеством известных соединений элементов 13/15 и 14/15 групп, насчитывается порядка десяти примеров соединений элементов 13/14/15 групп, при этом известные к настоящему моменту соединения 13/14/15 содержат органические заместители, что также ведет к загрязнению продуктов их разложения углеродом [4, 5]. Соединения элементов 13/14/15 групп, содержащие только водородные заместители, неизвестны. Основным направлением развития химии смешаноэлементных гидридов 13/14/15 групп является донорно-акцепторная стабилизация этих соединений с помощью кислот и оснований Льюиса [6].

В рамках данной работы для различных изомеров молекул BSiPH_6 и $\text{BSiPH}_6 \cdot \text{NMe}_3$ были проведены квантово-химические расчеты на M06-2X/def2-TZVP уровне теории. Были получены оптимизированные геометрии пяти изомеров, их относительные энергии и энергии донорно-акцепторной стабилизации за счет комплексообразования с триметиламином. Показано, что наиболее стабильной структурой является изомер с атомом фосфора (рисунок 1), расположенным в центре, и при введении триметиламина энергия системы понижается, происходит дополнительная стабилизация гидрида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 21-43-04404, с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (РЦ «Вычислительный центр»).

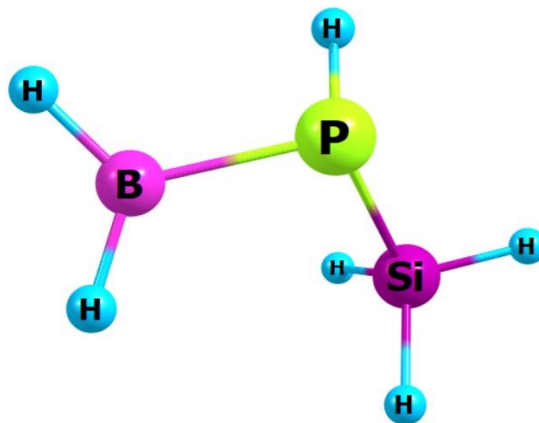


Рисунок 1. Оптимизированная геометрия наиболее стабильного изомера BSiPH_6 .

Литература

1. M.A. Malik, M. Afzaal, O. O'Brien, Chem. Rev. 2010, 110, 4417-4446.
2. A.Y. Timoshkin, H.F. Schaefer, J. Phys. Chem. 2008, 112, 13816-13836.
3. H. M. Manasevit, J. Cryst. Growth 1981, 55, 1.
4. D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, S. Inoue, Chem. Eur. J. 2019, 25, 11036-11041.
5. M. Balmer, M. Kaptein, C. von Hänisch, Dalton Trans. 2017, 46, 7074-7081.
6. U. Vogel, A.Y. Timoshkin, M. Scheer, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4409-4412.





Подбор оптимального метода для расчета электронной структуры и энергий ионизации β -дикетонов, их тио- и имино-аналогов

Самойлов И.С.

Аспирант, 2 год обучения

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: samoylov125rus@mail.ru

β -Дикетоны, их тио- и имино-аналоги используются как прекурсоры при синтезе хелатных комплексов *p*-, *d*- и *f*-элементов, которые обладают важными потребительскими свойствами и находят применение в качестве материалов для нужд фотоники, сенсорики, лазерной техники, биомедицины, полимерной инженерии, солнечной энергетики и др. Создание материалов с заданными свойствами позволит существенно уменьшить издержки производства, но для этого требуется изучение взаимосвязей «строение-свойство». Эффективность подобных исследований можно увеличить путем выявления корреляций между электронной структурой валентных уровней и функциональными характеристиками, что невозможно без применения современных расчетных методик. Поэтому подбор оптимального метода расчета электронной структуры и ионизованных состояний β -дикетонов и их производных является актуальной задачей.

Объектами исследований выбрано 10 соединений с различными гетероатомами или функциональными группами в α -положениях (O, NH, NCH₃, S, SCH₃) и заместителями в β -положениях (H, CH₃, CF₃, C₆H₅). Расчёты электронной структуры и катионных состояний проводились с помощью пакетов программ Gaussian 16 и GAMESS (US) 16 с использованием базисного набора cc-pvtz. Задействованы методы функций Грина OVGf, P3 и P3+, а также DFT расчеты с применением 19 различных обменно-корреляционных функционалов, хорошо себя зарекомендовавших при моделировании электронной структуры двухатомных молекул. Результаты моделирования сопоставлены с литературными данными [1, 2] метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

Анализ показал, что методы функций Грина P3+, P3 и OVGf воспроизводят абсолютные энергии ионизации при средних ошибках 0.13, 0.16 и 0.17 эВ. Среди результатов DFT расчетов выделяются данные метода DFT\WB97X с величиной среднего отклонения 0.17 эВ. При оценке точности расчетов величины энергетической щели в качестве эталона использовались данные метода P3+, которые лучше всего согласуются с ультрафиолетовыми фотоэлектронными спектрами. Обнаружено, что величины энергетической щели, рассчитанные методами DFT\WB97X и P3+, отличаются в среднем на 0.25 эВ. С учетом значительных требований к компьютерным ресурсам при использовании методов функций Грина можно считать метод DFT\WB97X оптимальным для расчета электронной структуры и ионизованных состояний β -дикетонов и их производных.

Расчеты методом OVGf были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ" (<http://www.cc.spbu.ru/>).

Литература

1. McAlduff E. J., Bunbury D. L. Photoelectron spectra of some aromatic mono- and di-ketones // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1979, № 17(2), p. 81-89.
2. Joergensen F. S., Carlsen L., Duus F. The electronic structure of beta-thioxoketones. A photoelectron spectroscopic study of the enol-enethiol tautomerism of thioacetylacetone and related compounds // Journal of the American Chemical Society. 1981, № 103(6), p. 1350-1353.





Моделирование ионизованных и возбужденных состояний 4Me-BODIPY и его производных

Сидорин А.Е.¹, Самойлов И.С.²

Аспирант, 3 год обучения

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

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

E-mail: sae94@mail.ru

Борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) обладают важными потребительскими свойствами. На основе BODIPY разрабатываются компоненты, используемые в современной флуоресцентной сенсорике, лазерных технологиях и оптоэлектронике. Для повышения эффективности направленного синтеза новых люминофоров необходимо подробное изучение электронной структуры BODIPY и определение влияния функциональных групп на природу и энергии электронных переходов.

Использование методов внешневалентных функций Грина (OVGF) [1], алгебраического диаграммного построения для поляризационного пропагатора во втором порядке теории возмущений (ADC(2)) [2], стационарной и нестационарной теории функционала плотности (DFT и TDDFT) совместно с данными рентгеновской фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии позволило исследовать электронную структуру и выявить взаимосвязи «строение-свойство» четырех производных 4Me-BODIPY (метильные группы в положениях 1, 3, 5 и 7) с различными заместителями в положениях 2 и 6 (H, Br, C₃H₉, C₇H₇).

Оптимизация геометрии комплексов в основном и возбужденном состояниях проводилась методами DFT и TDDFT с использованием базиса атомных функций Def2-SVP и гибридного функционала B3LYP. Энергии катионных состояний рассчитаны методами OVGF/cc-PVDZ и DFT/CAMB3LYP/cc-PVDZ. Возбужденные состояния смоделированы методами ADC(2)/cc-PVDZ и TDDFT/CAMB3LYP/cc-PVDZ. Результаты расчетов катионных и возбужденных состояний сопоставлены с экспериментальными данными рентгеновской фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии. Образцы исследованных соединений и их спектры поглощения предоставлены сотрудниками лаборатории физической химии растворов макроциклических соединений ИХР РАН (г. Иваново).

В ряду исследованных соединений определено влияние заместителей на энергии катионных и возбужденных состояний, форму молекулярных орбиталей, природу переходов, заряды на атомах, геометрические параметры и др. Обнаружено, что добавление заместителей Br, C₃H₉ и C₇H₇ в положениях 2 и 6 приводит к уменьшению энергий электронных переходов S₀ → S₁ на 0,12-0,20 эВ, что коррелирует с данными метода абсорбционной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90196 «Аспиранты»). Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на базе Научного парка СПбГУ (<http://researchpark.spbu.ru/>). Расчеты методом OVGF были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра "Вычислительный центр СПбГУ" (<http://www.cc.spbu.ru/>). Расчеты методами ADC(2), DFT и TDDFT проведены на оборудовании ЦКП "Дальневосточный вычислительный ресурс" ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru/>).

Литература

1. Niessen W., Schirmer J., Cederbaum L.S., Computational methods for the one-particle Green's function // Comp. Phys. Rep., 1984, V. 1, p. 57–125.
2. Dreuw A., Wormit M., The algebraic diagrammatic construction scheme for the polarization propagator for the calculation of excited state// WIREs Comput. Mol. Sci., 2015, V. 5, p. 82–95.



Моделирование фотофизических свойств флуоресцентных производных 2-пирона

Синенко Г.Д., Фархутдинова Д.А.

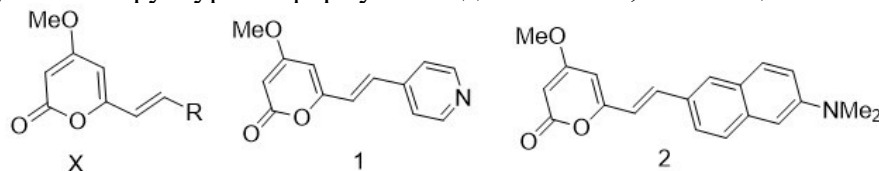
Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: grigorisin@gmail.com

Производные 2-пирона могут использоваться в качестве источников излучения в электролюминесцентных устройствах. В целях обнаружения соединений данного класса со значительным квантовым выходом люминесценции был синтезирован ряд соединений типа X (рис. 1) с ароматическими заместителями R. Из всего ряда синтезированных соединений высокие квантовые выходы люминесценции (15-40%) обнаружены только для протонированной формы соединения 1 в воде и малорастворимого в воде соединения 2 в неводных растворителях (рис. 1). Квантовые выходы люминесценции для соединения 1 в неводных растворителях не превышали 0.6%. В целях объяснения отличий фотолюминесцентных свойств соединений 1-2 от остальных исследованных соединений типа X было проведено моделирование их фотофизических свойств.

Рисунок 1. Структурные формулы соединений 1-2, относящихся к типу X.



Для определения характеристик поглощения (длин волн максимумов поглощения и сил осцилляторов) были рассчитаны энергии вертикальных переходов с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений в варианте XMCQDPT2/SA(7)-CASSCF(14,14)/(aug)-cc-pVDZ. Параметры равновесной геометрической конфигурации были рассчитаны с помощью теории возмущений Меллера-Плессета в варианте MP2/(aug)-cc-pVDZ.

Показано, что молекулы 1-2 характеризуются внутримолекулярным переносом заряда при фотовозбуждении. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными по поглощению молекулы 1 в диоксане. Результаты исследования влияния водного окружения на спектр поглощения протонированной формы соединения 1 с использованием дискретной модели метода потенциалов эффективных фрагментов также согласуются с данными соответствующих спектров поглощения. Установлено, что результаты расчётов не соответствуют экспериментальным данным, если энергии вертикальных переходов рассчитываются без привлечения дискретной модели метода потенциалов эффективных фрагментов. Таким образом, данное соответствие для протонированной формы соединения 1 достигается только при учёте её молекулярного окружения.

Для изучения влияния внутримолекулярного вращения на положение максимумов в спектрах поглощения соединения 2 в варианте MP2/(aug)-cc-pVDZ построено сечение энергетического профиля вдоль изменения двугранного угла H₃C-N-C-C. Полученные малые величины энергетических барьеров имеют порядок 10 кДж/моль, что свидетельствует о необходимости учёта влияния динамики молекулы в основном электронном состоянии на спектр поглощения.

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Боченковой А.В. за ценные советы при проведении исследований. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Работа поддержана Российским научным фондом (грант №17-13-01276).



Изучение молекулярной структуры бетулина и кристаллической структуры его сольватов расчетными методами

Скакунова К. Д.

Студент, 4 курс специалитета

Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук,
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: skakunova.kseniya@mail.ru

В настоящее время остаются не до конца изученными факторы, регулирующие рост и твердофазные превращения органических кристаллов. Это в значительной степени связано со сложностью молекулярных кристаллов, в которых молекулы связываются в регулярные структуры тонкими межмолекулярными взаимодействиями. Более половины известных веществ имеют плохую растворимость и, соответственно, низкую биодоступность. Существует несколько способов изменить растворимость и биодоступность лекарственного вещества, в частности: образование солей, сокристаллов, комплексов или изменение самой молекулы. Одни и те же вещества могут образовывать различные кристаллические структуры, это свойство называется полиморфизмом. Существует способ повышения растворимости соединения и без изменения молекулы – путем контроля полиморфизма. Из литературы известно, что различие кристаллических форм (полиморфные модификации, сокристаллы, гидраты и сольваты) может оказывать значительное влияние на свойства соединения в твердом состоянии, такие как растворимость, реакционная способность, стабильность, сжимаемость и другие [1-3]. Поэтому понимание и оценка исследуемой кристаллической формы является основным этапом при разработке новых кристаллических материалов.

Объектом исследования является бетулин (3 β ,28-дигидрокси-20(29)-лупен) – пентациклический тритерпеновый спирт люпанового типа, который может быть получен из коры березы сублимацией или экстракцией в органический растворитель. Обладает выраженной биологической активностью как противовирусное, противовоспалительное, противоопухолевое средство, в связи с чем широко исследуется в последнее время. В настоящий момент физико-химические свойства бетулина недостаточно изучены. В литературе отсутствует информация о его кристаллической структуре, а структуры сольватоморфов описаны исключительно кристаллографически.

Целью данной работы является исследование молекулярной и кристаллической структуры бетулина и его соединений расчетными методами, систематизация ранее полученных данных о сольватоморфах и их интерпретация с точки зрения энергий взаимодействия.

В работе был произведен расчет оптимизированной структуры молекулы бетулина в вакууме, построены энергетические профили. Рассчитаны энергии отдельных связей и кристаллических решеток известных структур бетулина. Выполнен кристаллоструктурный анализ с использованием энергетических характеристик. На основании проведенных работ проанализированы данные о природе образования существующих форм, а также предложены классы органических веществ для получения новых форм, в том числе со-кристаллов.

Литература

1. Дребущак Т.Н., Михайловкая А.В., Дребущак В.А., Михайленко М.А., Мызь С.А., Шахтштейндер Т.П., Кузнецова С.А. Кристаллические формы бетулина: полиморфизм или псевдополиморфизм? // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61, № 8. С. 1328 – 1334.
2. Boryczka, S., Michalik, E., Jastrzebska, M., Kusz, J., Zubko, M., Bębenek, E. X-Ray Crystal Structure of Betulin–DMSO Solvate // Journal of Chemical Crystallography. 2011, 42(4). p. 345–351.
3. Dezhi Yang, Ningbo Gong, Li Zhang, Yang Lu. Isostructurality Among 5 Solvatomorphs of Betulin: X-Ray Structure and Characterization // Journal of Pharmaceutical Sciences. 2016, 105. p. 1867–1873.



Оптические свойства раствора фуллерена C_{60} в триглицериде каприловой и каприновой кислот с добавлением полиэтиленгликоля

Спиридонова М.К.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: spiridonova_maria@rambler.ru

Фуллерены – вещества, представляющие собой углеродные кластеры с четным числом атомов углерода, имеют большой потенциал применения в различных сферах. Особый интерес к оптическим свойствам обоснован активным поглощением фуллеренами ультрафиолетового излучения.

В данной работе изучаются оптические свойства раствора фуллерена C_{60} в триглицериде каприловой и каприновой кислот. Для исследования оптических свойств фуллерена C_{60} был подобран подходящий неполярный растворитель – триглицерид каприловой и каприновой кислот. В ходе работы был приготовлен раствор с содержанием фуллерена 0,1%, растворение фуллерена в триглицериде осуществлялось в ультразвуковой ванне (время экспозиции 4 часа). Для повышения растворимости фуллерена в раствор было добавлено неионногенное поверхностно-активное вещество – полиэтиленгликоль (далее – ПЭГ) марки 1500. После полного растворения полимера, раствор приобрёл коричневато-красный цвет и однородную консистенцию.

Спектрофотометрию проводили в диапазоне от 190-1000 нм на приборе СФ-2000 для следующих растворов: чистый триглицерид каприловой и каприновой кислот, исходный раствор фуллерена C_{60} в триглицериде и рабочий раствор фуллерена C_{60} в триглицериде с добавлением полиэтиленгликоля. Последний раствор разбавляли до 32 раз. В ходе спектрометрии были получены следующие зависимости (Рис.1).

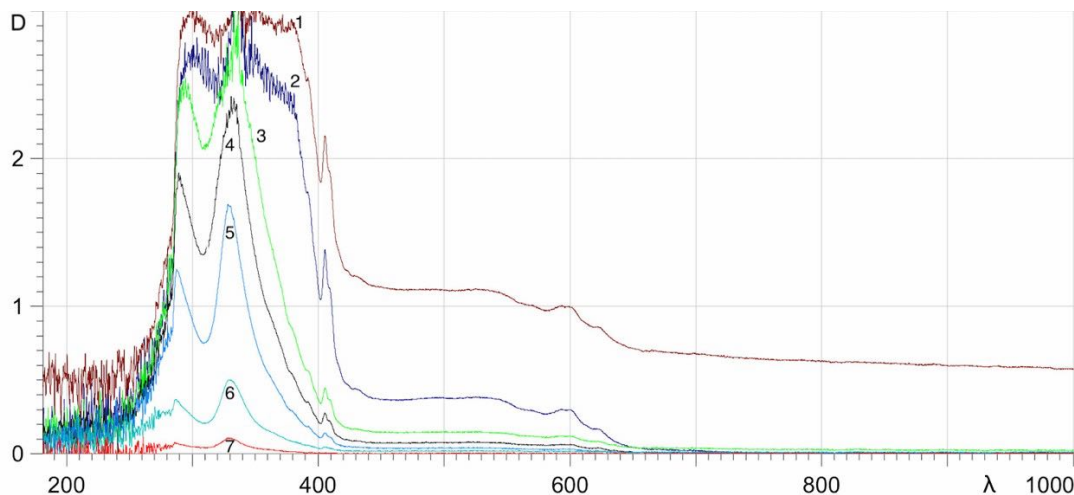


Рисунок 1. Спектр поглощения: 1 – фуллерен C_{60} в триглицериде с ПЭГ, 2 – фуллерен C_{60} в триглицериде, 3 – фуллерен C_{60} в триглицериде с ПЭГ (разбавление в 2 раза), 4 – фуллерен C_{60} в триглицериде с ПЭГ (разбавление в 4 раза), 5 – фуллерен C_{60} в триглицериде с ПЭГ (разбавление в 8 раз), 6 – фуллерен C_{60} в триглицериде с ПЭГ (разбавление в 16 раз), 7 – фуллерен C_{60} в триглицериде с ПЭГ (разбавление в 32 раза).

По закону Бугера-Ламберта-Бера был рассчитан коэффициент молярной экстинкции на максимумах поглощения при разбавлении раствора в 4 раза: $\epsilon(293,7) = 510,6 \text{ м}^2/\text{моль}$, $\epsilon(307,4) = 403,0 \text{ м}^2/\text{моль}$, $\epsilon(346,6) = 556,9 \text{ м}^2/\text{моль}$, $\epsilon(404,9) = 81,1 \text{ м}^2/\text{моль}$. Как видно из рисунка, в растворе триглицеридов жирных кислот с фуллереном возникает дополнительный пик 404,9 нм, что можно связать с образованием нового неизвестного химического вещества.



Взаимосвязь внутреннего вращения с другими колебаниями в молекуле циклопропанкарбальдегида

Стёпин С.С.

Студент, 2 курс магистратуры

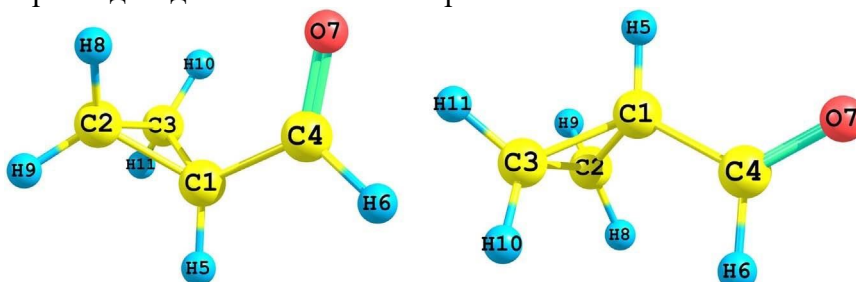
Бакинский филиал

Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Баку, Азербайджан

E-mail: sergey.chemistry@gmail.com

Неэмпирическими методами квантовой химии (MP2/cc-pVTZ) были изучены конформационное поведение и колебательные спектры молекулы циклопропанкарбальдегида в основном электронном состоянии.



цис - конформер

транс — конформер

В согласии с экспериментальными и расчетными литературными данными установлено, что молекула существует в форме двух конформеров (*цис* и *транс*), различающихся поворотом формильной группы и имеющих близкую энергию. Вычисленные в гармоническом приближении колебательные частоты находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями.

Ранее [1, 2] было установлено, что в ароматических альдегидах (бензальдегид, фурфурол) в основном электронном состоянии внутреннее вращение сильно взаимосвязано с неплоским колебанием формильной группы. Такая взаимосвязь имеет кинематическую природу, не связана с особенностями формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и может сильно сказываться на качестве оценок величины барьера внутреннего вращения при решении обратных одномерных задач на основе экспериментальных колебательных частот.

В молекуле циклопропанкарбальдегида найдена заметная кинематическая взаимосвязь внутреннего вращения и антисимметричного деформационного колебания формильной группы. Для исследования степени этой взаимосвязи были построены одномерные пути минимальной энергии, описывающие внутренне вращение и деформационное колебание формильной группы, и соответствующее двумерное сечение ППЭ. Полученные одно- и двумерное сечения ППЭ были использованы для решения ангармонических колебательных задач вариационным методом. Сравнение результатов решения задач разной размерности позволяет качественно оценить степень взаимосвязи рассматриваемых колебаний и выбрать оптимальный метод для их описания.

Литература

1. Godunov I. A.; Bataev V. A.; Abramnikov A. V.; Pupyshev V. I. The Barriers to Internal Rotation of Benzaldehyde and Benzoyl Fluoride: «Reconciliation» Between Theory and Experiment // Journal of Physical Chemistry, Part A. 2014. V. 118, p. 10159-10165.
2. Bataev V. A.; Pupyshev V. I.; Godunov I. A. Two-dimensional character of internal rotation of furfural and other five-member heterocyclic aromatic aldehydes // Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. V.161, p. 155-161.





Влияние модификации структуры металл-органических каркасов на пути и скорость безызлучательной рекомбинации

Сызганцева М.А.

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: msyzygantseva@mail.ru

Металл-органические каркасы (МОФ) [1] всё чаще привлекают внимание в области фотокатализа и фотовольтаики. И в тоже время, довольно мало известно о динамике носителей заряда и путях рекомбинации в указанных соединениях: в литературе единичные работы посвящены теоретическому изучению связи между электронной структурой, в т.ч. в электронно-возбужденном состоянии, целевыми физико-химическими свойствами и методами их модификации, представляющими практический интерес для экспериментаторов. Ранее были проведены исследования по влиянию замещения металла в узле МОФа UiO-66 на характеристические времена излучательной и безызлучательной рекомбинации [2]. Данные исследования показали, что, несмотря на увеличение излучательного времени жизни (микросекунды и выше), временной диапазон безызлучательной рекомбинации остается на наносекундном уровне, и требуется дальнейший поиск и расширение арсенала методов для модулирования скорости рекомбинации.

Помимо замещения металла для выстраивания электронной структуры МОФов активно используется метод модификации посредством функционализации лигандов. Исследование влияния замещения лигандов в структуре МОФа на примере MIL-125 показало, что основные колебательные моды, способствующие безызлучательному распаду, различаются в зависимости от типа заместителя, что в дальнейшем может быть использовано для настраивания типа и интенсивности каналов рекомбинации. Подтверждено доминирующее влияние «мягких» низкочастотные фононов решётки на безызлучательное время рекомбинации [3].

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [4].

Литература

1. Furukawa, H., Cordova, K.E., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // *Science*, 2013, Vol. 341, № 6149, P. 1230444.
2. Syzygantseva M. A., Stepanov N. F., Syzygantseva O. A. Computing the effect of metal substitution in metal-organic frameworks on the recombination times of charge carriers // *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, Vol. 124, № 44, P. 24372–24378.
3. Syzygantseva M. A., Stepanov N. F., Syzygantseva O. A. Effect of ligand functionalization on the rate of charge carrier recombination in metal-organic frameworks: A case study of mil-125 // *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, Vol. 12, P. 829–834.
4. Voevodin Vl., Antonov A., Nikitenko D., Shvets P., Sobolev S., Sidorov I., Stefanov K., Voevodin Vad., Zhumatiy S. Supercomputer Lomonosov-2: Large Scale, Deep Monitoring and Fine Analytics for the User Community // *Supercomputing Frontiers and Innovations*, 2019, Vol. 6, № 2, P. 4–11.





Ранее неизвестные низкоэнергетичные пути распада

1,1-диамино-2,2-динитроэтилена

Сылко Т.М.,¹ Крисюк Б.Э.²

Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

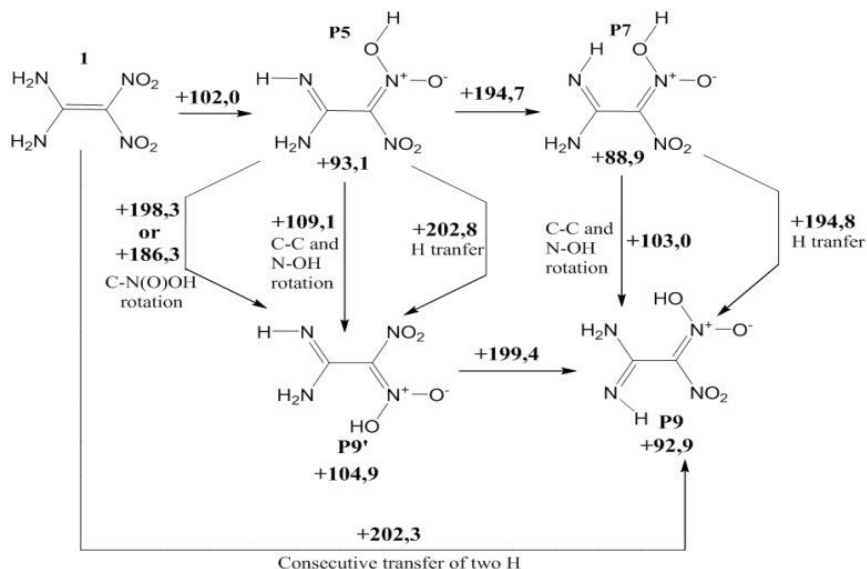
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, лаборатория кинетики термических превращений, Московская обл., ЧерноголовкаE-mail: tim9211@mail.ru

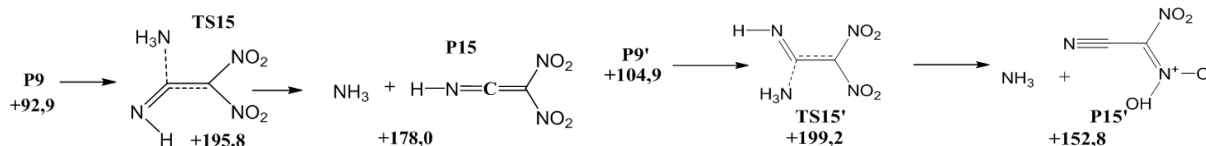
В работе были изучены первичные стадии термоллиза перспективного энергоёмкого соединения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (ДАДНЭ или FOX-7) [1] с помощью методов квантовой химии с использованием гибридного функционала PBE0 с базисным набором cc-pVDZ и метода связанных кластеров на уровне CCSD/aug-cc-pVDZ.

Был изучен ряд реакций термоллиза, в том числе, считавшийся ранее наиболее энергетически выгодным канал термоллиза, соответствующий реакции переноса H с аминогруппы на углерод [2].

В результате исследования было показано, что термоллиз может также протекать через различные превращения аци-формы ДАДНЭ (P5) (энергии на схемах соответствуют уровню расчёта CCSD и приведены относительно исходного ДАДНЭ):



Конечным результатом превращения аци-форм является отщепление молекулы NH₃:



Все новые каналы термоллиза, протекающие через кислую форму ДАДНЭ имеют энтальпию активации ΔH_a около 200 кДж/моль, что хорошо соответствует экспериментальным данным [3, 4]. Также, присутствие NH₃ зафиксировано на масс-спектрах продуктов термоллиза ДАДНЭ [5], что подтверждает верность полученных результатов.

Литература

1. N.V. Latypov, J. Bergman, A. Langlet, et. al. Tetrahedron, 1998, 54, 11525.
2. V. G. Kiselev, N. P. Gristan, J. Phys. Chem., 2014, 118, 8002.
3. A.K. Burnham, R.K. Weese, R. Wang, et.al. Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, 2005, Publ. 70.
4. V.P. Sinditskii, A.I. Levshenkov, V.Y. Egorshev, V. V. Serushkin, Proc. 8th Int. Seminar EuroPyro2003 & 30th Int. Pyrotechnics Seminar (Saint-Malo, France, June 23-27), 2003, 299.
5. X. Fan, J. Li, Z. Liu, J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 13291.





Квантово-химический расчет матричных элементов неадиабатического взаимодействия между низколежащими электронными состояниями радикала CN

Терашкевич В.А.

Аспирант, 4 год обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: terversik@yandex.ru

Радикал CN является одной из первых двухатомных молекул, однозначно обнаруженных спектральными методами в межзвездной среде, а измеренные интенсивности его спектра поглощения позволили впервые измерить текущую (реликтовую) температуру Вселенной. В силу своей повсеместной распространенности и интенсивному эмиссионному спектру молекула CN до сих пор играет ключевую роль в изучении и диагностике разнообразных высокотемпературных процессов, связанных, например, с горением углеродосодержащих соединений [1, 2]. Молекула CN является прекурсором образования изомеров HCN/CNH и имеет фундаментальное значение в химии пребиотиков [3]. Ровибронная структура CN детально изучается уже много лет как теоретически, так и экспериментально. Последний обзор [4] содержит прецизионную спектральную информацию об энергиях более чем 8000 ровибронных термов низколежащих электронных состояний CN.

В настоящей работе выполнен неэмпирический расчет электронной структуры дублетных состояний молекулы CN, сходящихся к первым четырем диссоциационным пределам, в интервале межъядерных расстояний $R = [0.8-2.0]$ Å с шагом 0.05 Å. Для описания атомов углерода и азота использован полноэлектронный базис aug-cc-pCVQZ-DK. Предварительный расчет был выполнен многоконфигурационным методом самосогласованного поля (SA-CASSCF) с усреднением энергии состояний, построенных в активном пространстве из 11 орбиталей симметрии $7a_1, 2b_1, 2b_2$. Полученные электронные волновые функции были использованы для расчета неадиабатических матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия между низколежащими дублетными состояниями как функций межъядерного расстояния. Эти данные необходимы для дальнейшего построения прецизионной неадиабатической модели описания взаимодействующих дублетных состояний молекулы CN в рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов [5].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-33-90131.

Литература

1. Parigger C. G., Helstern C. M., Jordan B. S., Surmick D. M., Splinter R. // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 615.
2. Xun J., Deng J., He R. // *Chemical Physics Letters*. 2019. V. 733. P. 136695.
3. Ferus M., Kubelík P., Knížek A., Pastorek A., Sutherland J., Civiš S. // *Nature Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 6275.
4. Syme A. M., McKemmish L. K. // *MNRAS*. 2020. V. 499(1). P. 25-39.
5. Козлов С. В., Пазюк Е. А., Столяров А. В. // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. № 4. С. 445–450.





Исследование влияния заместителя на D-H...O взаимодействия в комплексах ароматических молекул с водой с помощью функции влияния электронной плотности

Терехова Е.О.¹, Левина Е.О.²

Аспирант, 4 год обучения

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Институт Химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт, Москва, Россия

E-mail: katerin.terekhova@gmail.com

В данной работе, для выявления влияния донорной и акцепторной природы заместителей на электроплотностные и энергетические особенности водородных связей D-H...O нами была исследована атомная функция влияния электронной плотности [1] для комплексов *p*- и *m*-замещенных бензойных кислот, фенолов, анилинов и тиофенолов с водой (последняя выступала в качестве акцептора водородной связи). В качестве характеристики, позволяющей количественно охарактеризовать донорные/акцепторные эффекты заместителей нами использовались константы Гаммета [2].

Функция влияния $-\frac{1}{4\pi} \frac{\nabla^2 \rho(r')}{|r-r'|} dr'$ позволяет оценить влияние кривизны электронной плотности в точке r' на электронную плотность (ЭП) в заданной точке r атомно-молекулярной системы. В случае разбиения системы на QTAIM бассейны [3] ЭП в точке r может быть представлена через атомные вклады, $S(r, \Omega_i)$:

$$\rho(r) = -\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \frac{\nabla^2 \rho(r')}{|r-r'|} dr' = \sum_i S(r, \Omega_i)$$

Для исследования особенностей химического связывания, в качестве точки r обычно выбирается критическая точка связи [2]. Таким образом, атомная функция влияния, $S(r, \Omega_i)$, характеризует влияние *i*-ого атома на ЭП вне зависимости от его непосредственного участия в химическом связывании.

Несмотря на то, что значения атомной функции источника для заместителей оказываются малы, значения функции влияния групп DH и O демонстрируют корреляции с константами Гаммета заместителей. Также значения констант Гаммета согласуются с энергетическими характеристиками D-H...O связей, которые в свою очередь коррелируют со значениями S(DH) и S(O) в рассмотренных наборах систем. Данные результаты указывают на способность атомной функции влияния характеризовать влияние донорной/акцепторной природы заместителя на водородную связь.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №20-33-90021.

Литература

1. Gatti C. The source function descriptor as a tool to extract chemical information from theoretical and experimental electron densities // Electron Density and Chemical Bonding II. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. – P. 193-285.
2. Hammett L.P. Some relations between reaction rates and equilibrium constants // Chemical reviews. – 1935. – V. 17. – №. 1. – P. 125-136.
3. Bader R. Atoms in molecules: a quantum theory – USA: Oxford University Press, 1994. – P. 458.



**Электронные параметры монозамещенных бензола****Тимофеева Е.В.**

Студент, 4 курс специалитета

Тверской государственный университет,

Химико-технологический факультет, Тверь, Россия

E-mail: bezlepkina.elizaweta@yandex.ru

Распределение электронной плотности $\rho(r)$ равновесных состояний тиофенола (I), хлорбензола (II), фторбензола (III) и анилина (IV) (общей формулой C_6H_5-R , Рисунок 1) получено методом ВЗЛР с использованием программы Gaussian03. Интегральные электронные характеристики групп (заряд $q(R)$ и объем $V(R)$) суммированы из соответствующих атомных параметров, найденных с помощью «квантовой теории атомов в молекулах». Ранее $q(R)$ и $V(R)$ некоторых замещенных бензола рассматривались в работах [1, 2].

Рисунок 1. Общая структурная формула рассматриваемых соединений, где $R = SH, Cl, F, NH_2$; нумерация атомов углерода по ароматическому кольцу.

Среди рассматриваемых функциональных групп - R наибольшим зарядом обладает SH, проявляя электронодонорные свойства и отдавая долю своей электронной плотности в атомный бассейн соседнего углерода ароматического кольца (Таблица 1). В C_6H_5-SH это приводит к увеличению объема углеродного атома и бензольного кольца в целом по сравнению с $V(C)$ и $V(C_6H_5)$ остальных соединений. Хлор, фтор и аминогруппа являются акцепторами электронной плотности, стягивая ее с бензольного фрагмента и понижая свой $q(R)$.

Сопоставление групповых зарядов исследуемых соединений позволило составить качественную шкалу электроотрицательностей групп:

$$\chi(SH) < \chi(C_6H_5) < \chi(Cl) < \chi(NH_2) < \chi(F).$$

Таблица 1. Заряды $q(R)$ и объемы $V(R)$ групп замещенных бензола C_6H_5-R , где $R = SH, Cl, F, NH_2$.

R	1C	2CH	3CH	4CH	5CH	6CH	C_6H_5	R
$q(R)$, а.е.								
0,065	-0,138	0,022	0,015	0,006	0,012	0,019	-0,065	SH
-0,245	0,071	0,060	0,020	0,014	0,020	0,060	0,245	Cl
-0,670	0,505	0,055	0,022	0,012	0,022	0,055	0,670	F
-0,350	0,388	-0,018	0,003	-0,009	0,003	-0,018	0,350	NH_2
$V(R)$, Å ³								
38,2	10,9	19,5	19,7	19,9	19,7	19,5	109,0	SH
32,4	10,3	19,2	19,6	19,8	19,6	19,2	107,8	Cl
16,5	9,2	19,5	19,6	19,9	19,6	19,5	107,2	F
27,1	9,1	20,0	19,7	20,2	19,7	20,0	108,6	NH_2

Литература

1. Русакова Н.П., Завьялова А.Г., Туровцев В.В., Третьяков С.А., Федина Ю.А., Орлов Ю.Д. Электроотрицательность групп замещенных бензолов и метилового красного // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 4 (38). С. 14-25.
2. Русакова Н.П., Курочкин Г.А., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. Серосодержащие гетероциклы на основе бензола и гексана с точки зрения квантовой теории атомов в молекулах // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2020. № 2 (40). С. 53-61.





Развитие методов моделирования спектров нелинейного двухфотонного поглощения фотоактивных биомолекулярных систем

Фархутдинова Д.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: farkhutdinovada@gmail.com

Исследование процессов нелинейного поглощения является актуальной задачей современной флуоресцентной микроскопии, открывающее новые перспективы применения флуоресцентных красителей. Спектры двухфотонного возбуждения, как правило, обладают отличной от однофотонных спектров вибронной структурой и положением максимумов поглощения, однако имеют тот же набор активных мод и ширину спектра. Целью данной работы является разработка метода моделирования спектров двухфотонного поглощения фотоактивных биомолекулярных систем с использованием методов квантовой химии высокого уровня точности. В качестве объектов исследования были выбраны хромофор зеленого флуоресцентного белка (GFP) в газовой фазе и структура хромофора в белковом окружении.

Равновесная геометрическая конфигурация хромофора в газовой фазе была получена методом DFT с гибридным функционалом PBE0, для учета белкового окружения использовался комбинированный подход PBE0/CHARMM. Спектры двухфотонного поглощения моделировались с помощью прямого суммирования по состояниям в варианте двухуровневой модели. В рамках данной модели вероятность двухфотонного перехода описывается в терминах дипольного момента перехода и разности средних дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии. Параметры для двухуровневой модели и энергии вертикальных переходов рассчитывались с помощью многоконfigurационной квазивыврожденной теории возмущений. Вибронные профили были построены в рамках приближения Франка-Кондона и Герцберг-Теллера для случая двух линейно поляризованных фотонов, производные по колебательным смещениям вдоль нормальных мод рассчитывались в равновесной геометрической конфигурации основного электронного состояния численным дифференцированием.

В данной работе были получены в аналитическом виде выражения для вероятности двухфотонного поглощения с учетом вибронных взаимодействий в рамках двухуровневой модели, до этого отсутствующие в литературе. Апробация двухуровневой модели в рамках метода ХМCQDPT2 и TDDFT, широко используемого в литературе, показала необходимость применения методов высокого уровня точности и неудовлетворительную оценку параметров для возбужденного состояния, в том числе и факторов Хуанга-Рис, при расчете методом TDDFT.

Автор благодарен научному руководителю Боченковой А.В. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-13-01276) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.



Моделирование методами молекулярной динамики процесса бактериального синтеза наночастиц сульфидов металлов

Филин П.Д., Жулидин П.А.

Студент, 5 курс специалитета

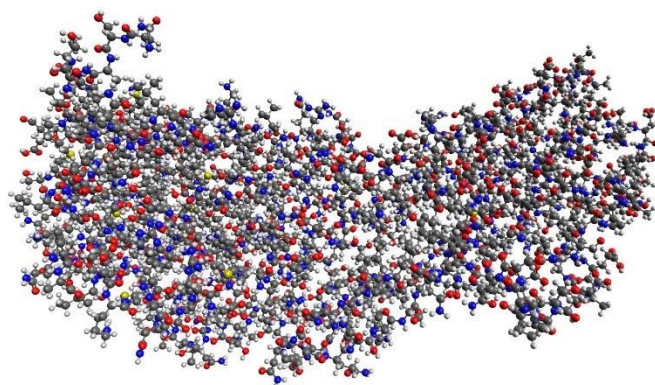
Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина,
Саратов, Россия

E-mail: filinbox98@gmail.com

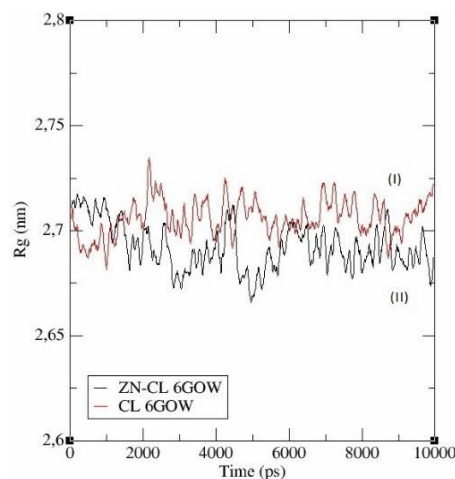
Наночастицы сульфидов металлов являются одним из перспективных материалов в биофотонике и медицине, используемым для диагностики и мониторинга *in vivo* различных биопроцессов, а также для таргетной терапии онкологических заболеваний.

В представленной работе анализируются молекулярные механизмы образования наночастиц сульфидов металлов методом бактериального синтеза при помощи бактерий *Bacillus subtilis 168* [1]. Особенностью бактериального синтеза наночастиц сульфидов металлов на основе именно этих бактерий является то, что единственным белком, участвующим в процессе синтеза и адсорбируемым на поверхности частиц, является флагеллин, присутствующий в жгутиках бактерий и обладающий уникальными характеристиками, обуславливающими его высокую подвижность, благодаря которой флагеллин может организовываться в полые цилиндрические структуры.

Методами молекулярной динамики было изучено поведение флагеллина в водных растворах солей, использующихся в процессе синтеза наночастиц сульфида цинка. Расчёты проводились при помощи программного комплекса GROMACS. Аминокислотная последовательность флагеллина 6GOW (рисунок 1а) взята из международной базы данных белков RCSB PDB. На основе анализа среднего радиуса инерции и распределения заряда изучена динамика молекул флагеллина. Было обнаружено, что в растворе, содержащем ионы хлора и цинка, средний радиус инерции постепенно уменьшался (на графике, рисунок 1б, радиус инерции белка в присутствии ионов цинка обозначен чёрным цветом, без ионов цинка - красным).



(а)



(б)

Рисунок 1. Рассчитанная молекулярная структура флагеллина (а) и радиус инерции флагеллина (б) в присутствии ионов хлора (б, (I)) и ионов хлора и цинка (б, (II)).

В результате исследования траектории движения молекулы флагеллина было замечено, что в присутствии ионов цинка радиус инерции флагеллина уменьшился. Это указывает на то, что возникает электростатическое взаимодействие между ионами цинка и аминокислотами флагеллина, вследствие чего уменьшается подвижность молекул и формируются наночастицы сульфида цинка.

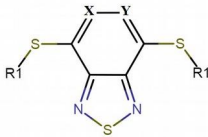
Литература

1. Журавлева О.А., Воейкова Т.А., Хаддаж М.Х. и др. Бактериальный синтез наночастиц сульфидов кадмия и цинка. Характеристика и перспектива их применения // Молекулярная генетика, микробиология, вирусология. 2018. № 36 (4). С. 191–198.

**Мезоморфные свойства и особенности строения анизотропных производных
тиадиазола****Филиппов И.А., Гуричева Н.И., Федоров М.С.***Аспирант, 1 год обучения**Ивановский государственный университет, Иваново, Россия**E-mail: FilippovIvanIM@yandex.ru*

Бананообразные мезогены являются относительно новым классом ЖК соединений и активно изучаются, начиная с 1996 года. Особая геометрическая форма таких мезогенов приводит к уникальным физико-химическим свойствам. Исследуемые в данной работе производные тиадиазола имеют бананообразное строение за счет жесткого ароматического центра молекулы и мостиковых атомов серы в тиоалкильных радикалах. Такие соединения имеют перспективу использования в транзисторах, материалах ближнего инфракрасного поглощения и эмиссии, а также в различных дисплеях, поскольку имеют широкую π -систему и очень чувствительны к изменению температур. В данной работе выполнено комплексное исследование строения и мезоморфных свойств ряда производных тиадиазола. С помощью метода ДСК был выполнен анализ температур фазовых переходов для исследуемых веществ с целью получения первичных данных о ЖК свойствах объектов исследования. Метод поляризационной термомикроскопии был использован для регистрации текстур в поляризационном микроскопе «Полам Р-211» и исследования жидкокристаллических свойств. Также проведены квантово-химические исследования (B97D/6-311++G**, B3LYP/cc-pVTZ, Gaussian09) конформационных свойств, строения конформеров, а также особенностей межмолекулярного взаимодействия исследуемых соединений с целью интерпретации экспериментальных данных.

Таблица 1. Температуры фазовых переходов исследуемых соединений по данным ДСК, °С.

	Кристалл	ЖК	Изотроп
4,7-бис(додецилтио) [2,1,3]бензотиадиазол ($X=C, Y=C$)	◦ 57.30	◦ –	◦
4,7-бис(додецилтио) [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридин ($X=N, Y=C$)	◦ 60.92	◦ –	◦
4,7-бис(додецилтио) [1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин ($X=N, Y=N$)	◦ 102.81	◦ (91.62-95.63)	◦

ДСК кривые исследуемых соединений имеют по 1 пику в режиме нагревания, что говорит об отсутствии других фазовых переходов кроме перехода «кристалл-изотропная жидкость», в то время как в режиме охлаждения 4,7-бис(додецилтио) [1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин имеет несколько пиков, а значит несколько фазовых переходов. Данный факт позволяет ожидать у данного соединения наличие монотропного мезоморфизма. Текстуры в поляризационном микроскопе для трех исследуемых соединений позволили сделать вывод, что 4,7-бис(додецилтио) [1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин обладает монотропной мезофазой в температурном интервале 91.62-95.63 °С. Так как соединения отличаются между собой только наличием и числом атомов азота в шестичленном цикле, можно сделать вывод, что структура соединения в данном случае напрямую влияет на наличие или отсутствие мезоморфных свойств. С помощью методов квантовой химии было установлено наличие взаимодействий между молекулами в одной плоскости, которые реализуются за счёт слабых донорно-акцепторных взаимодействий следующих орбиталей: LP(S) и $\sigma^*(C-N)$, и LP(N) и $\sigma^*(S-N)$. При этом энергия ассоциации двух молекул составила около 2,5/7 ккал/моль (B3LYP/B97D). Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 20-73-00231.



Изучение молекулярной структуры гидразидов пиридин-карбоновых кислот методами газовой электронографии и квантовой химии

Чегодаев Н.А., Колесникова И.Н., Рыков А.Н., Шишков И.Ф.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: nikolayandreevich@gmail.com

Конформационный состав и равновесная структура молекулы гидразида пиридин-3-карбоновой (никотиновой) кислоты (Рисунок 1) были определены методом газовой электронографии и квантово-химических расчетов при температуре 152 °С.

Предварительный конформационный анализ проведен с применением квантово-химических расчетов на теоретических уровнях B3LYP/6-31G (d, p), B3LYP/cc-PVTZ и MP2/cc-PVTZ. Показано, что конформационное разнообразие молекулы никотиновой кислоты обусловлено различной ориентацией заместителей вокруг связей C–N и N–N гидразидной группы. Все возможные конфигурации заместителей приводят к восьми возможным конформациям молекулы никотиновой кислоты симметрии C₁. Расчет процентного содержания конформеров в газовой фазе показывают, что только две конформации (1 и 2, см. Рисунок 1) являются преобладающими (более 99%), тогда как количества других конформеров слишком малы, чтобы их можно было учитывать при анализе данных газовой электронографии. Для преобладающих конформаций рассчитаны значения геометрических параметров, частот и амплитуд колебаний, а также значения поправок для равновесных межъядерных расстояний с использованием кубических силовых постоянных на уровне теории B3LYP/cc-PVTZ. Наилучшее соответствие экспериментальной и теоретической кривых приведенных молекулярных интенсивностей sM(s) (R_f = 3.6 %) было найдено для модели, содержащей 68(15)% конформера I, 32(15)% конформера II. Определены равновесные экспериментальные структурные параметры предпочтительных конформеров.

Для молекулы гидразида пиридин-2-карбоновой (пиколиновой) кислоты (Рисунок 1, 3) были получены дифракционные картины рассеяния электронов для длинного расстояния между соплом испарителя и фотоплёнкой при температуре 107 °С. Методами квантовой химии, предсказано, что в газовой фазе данная молекула представлена единственным конформером симметрии C_s, стабилизированным за счет внутримолекулярной водородной связи.

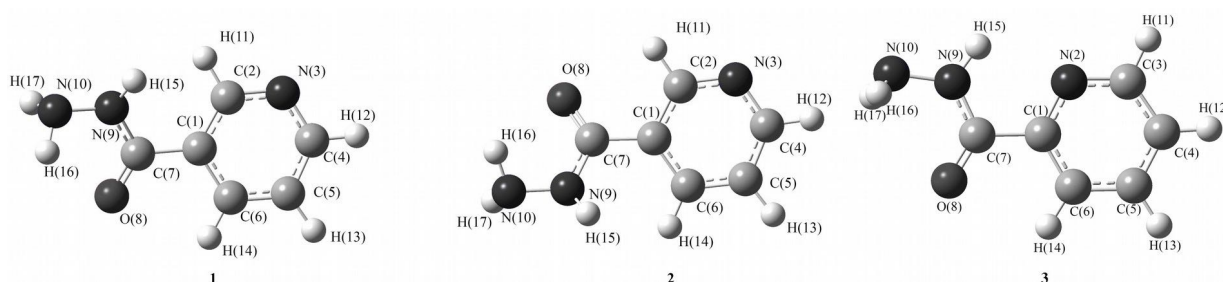


Рисунок 2. Молекулярные структуры гидразидов пиридин-карбоновых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00747 А.



Оценка значимости явного учёта индуктивного эффекта в эмпирических методах расчёта зарядов

Шаймарданов А.Р.

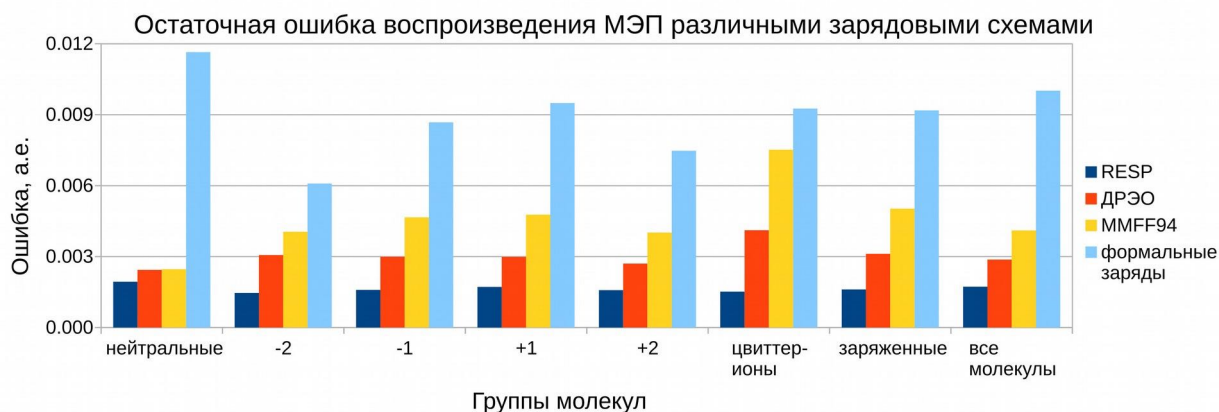
Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: arслан.shaymardanov@qsar.chem.msu.ru

Эмпирические методы моделирования зарядов обладают такими преимуществами как скорость, интерпретируемость, высокая точность при хорошо подобранных параметрах. Такие методы могут послужить основой для описания электростатических взаимодействий в силовых полях нового поколения. Основное препятствие на пути к этому - отсутствие единой теоретической базы и систематических исследований по относительной важности электронных эффектов, закладываемых в основы методов.

Так, в значимой части литературы, посвящённой развитию силовых полей, внимание уделено важности учёта эффекта поляризации при расчёте зарядов в биомолекулярных системах, [1] однако при этом фактически отсутствуют работы, направленные на изучение важности учёта индуктивного эффекта, не менее значимого согласно практике органической химии.



В работе рассмотрены 4 схемы расчёта атомных зарядов: формальные заряды, зарядовые инкременты (MMFF94), Динамическая Релаксация Электроотрицательности (ДРЭО) [2] и RESP. [3] Формальные заряды используются также в методах зарядовых инкрементов и методе ДРЭО. Параметры методов были подобраны для воспроизведения эталонного электростатического потенциала (МЭП) в приближении RHF/6-31G*. Исследована значимость явного учёта индуктивного эффекта в зарядовых методах для моделирования электростатики полярных групп в ионизированной (заряженной) и неионизированной (нейтральной) формах. Показано, что при одинаковых начальных значениях формальных зарядов переход от зарядовых инкрементов к методу ДРЭО, моделирующему индуктивный эффект, сопровождается как количественным (Рис.) так и качественным улучшением получаемых зарядов.

В работе также дана оценка относительной важности эффекта поляризации по сравнению с индуктивным эффектом. Показано, что на выбранных молекулах, даже в случае близкого взаимного расположения полярных групп, численный вклад эффекта поляризации составляет значительно меньшую часть.

Литература

1. Jing Z. et al. Polarizable Force Fields for Biomolecular Simulations: Recent Advances and Applications // Annu. Rev. Biophys. 2019. Vol. 48, № 1. P. 371–394.
2. Shulga D.A. et al. Fast tools for calculation of atomic charges well suited for drug design // SAR QSAR Environ. Res. 2008. Vol. 19, № 1–2. P. 153–165.
3. Bayly C.I. et al. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, № 40.



Компьютерное моделирование флуоресценции зеленого флуоресцентного белка вблизи анизотропных наночастиц серебра при одно- и двухфотонном возбуждении

Шокова М.А.

Студент, 2 курс специалитета

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

E-mail: shokova-masha@mail.ru

Флуоресцентные белки играют чрезвычайно важную роль в молекулярной биологии благодаря возможности произвольного мечения различных клеточных структур путем направленного генетического кодирования [1]. В то же время одним из недостатков данных систем является их относительно невысокие фотостабильность и квантовый выход флуоресценции. Для решения указанных проблем можно использовать наночастицы металлов с полосой плазмонного резонанса, близкой к полосе поглощения и испускания хромофора белка [2]. При возбуждении плазмонного резонанса вблизи поверхности металла образуется область с повышенной напряженностью электромагнитного поля, что может приводить к увеличению скорости возбуждения молекул флуорофора [3]. Кроме того, присутствие металла может способствовать снижению времени жизни возбужденного состояния за счет вынужденного испускания или безызлучательной релаксации.

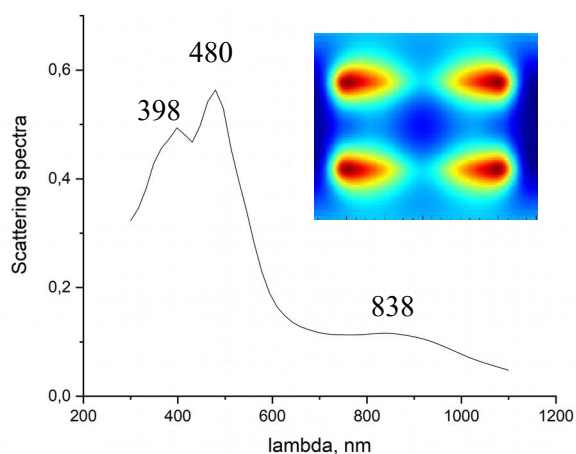


Рисунок 1. Рассчитанный спектр экстинкции нанобрусков Ag с соотношением длины и ширины 1.8. Вставка: усиление поля вблизи частицы при возбуждении плазмонной моды с $\lambda=480$ нм.

В данной работе с помощью численного моделирования методом конечных разностей во временной области (FDTD) изучена флуоресценция вблизи анизотропных наночастиц серебра, имеющих две плазмонные моды, близкие по энергии к полосе двухфотонного поглощения (900 нм) и к полосе испускания (510 нм) хромофора GFP. Рассчитанный спектр экстинкции наночастиц серебра с формой нанобрусков с соотношением длины к ширине 1.8 (имеющих в поперечном сечении квадрат) представлен на рисунке 1. Определена зависимость усиления интенсивности флуоресценции от расстояния до поверхности наночастицы при одно- и двухфотонном возбуждении.

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

Литература

1. Chudakov, D., Lukyanov, S., Lukyanov, K. Fluorescent proteins as a toolkit for in vivo imaging // Trends Biotechnol. 2005, №23. p. 605-613.
2. Олейников В.А., Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю. Нанобиогибридные структуры на основе плазмонных или флуоресцентных наночастиц и ретиналь-содержащих белков // Успехи биологической химии. 2020, т. 60. с. 411-444.
3. Vochenkova, V., Lobanova, E., Shakhov, A., Astafiev, A., Bogdanov, A., Timoshenko, V., Vochenkova, A. Plasmon-enhanced fluorescence of EGFP on short-range ordered ag nanohole arrays // Nanomaterials. 2020, №10. p. 2563-2574.



Gas-phase mobility of the singly-charged actinide cations

Visentin G.

Third year PhD student

Skolkovo Institute of Science and Technology,

Center for Energy Science and Technology (CEST), Skolkovo Innovation Center,

Moscow, Russia

E-mail: Giorgio.Visentin@skoltech.ru

The interaction potentials of singly charged actinide ions, Ac^+ ($7s^2$), Am^+ ($5f^77s$), Cm^+ ($5f^77s^2$), No^+ ($5f^{14}7s$), Lr^+ ($5f^{14}7s^2$), with He and Ar are investigated by means of a scalar-relativistic molecular approach based on CCSD(T) method [1] and small-core scalar relativistic effective core potential [2]. The potentials thus achieved are employed for gas-phase mobility calculations, to assess the sensitivity of the latter to the ion electron configuration. The results reveal the sensitivity of the ion mobility to the occupancy of the $7s$ orbital, together with systematic analogies with their counterparts from lanthanide group. The actinide contraction and its effect on ion mobility are also investigated through the calculation of the ionic radii with the model provided by Wright and Breckenridge [3]. Trends found for interaction potentials and mobilities of actinides and their similarity with lanthanide analogs pave the way for related studies on the elements on the border of the Periodic Table, such as the development of techniques exploiting the sensitivity of the gas-phase mobility to the ion electronic state to characterize heavy and super-heavy ions [4, 5].

References

1. Hampel C., Knowles P.J., Werner, H.-J., Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions // *Journal of Chemical Physics*. 1993,99, 5219; Erratum. 2000, 112, 3106.
2. Dolg M., Küchle W., Preuss H., Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. Parameter sets and test calculations for thorium and thorium monoxide // *Journal of Chemical Physics*. 1994, 100, 7535–7542.
3. Breckenridge W.H., Wright, T.G., Radii of atomic ions determined from diatomic ion-He bond lengths // *Journal of Physical Chemistry A*. 2010, 114, 3182–3189.
4. Buchachenko A.A., Laatiaoui M., Viehland L.A., Visentin G., Mobility of the Singly-Charged Lanthanide and Actinide Cations: Trends and Perspectives // *Frontiers in Chemistry*. 2020, 8, 438.
5. Buchachenko A.A., Laatiaoui M., Viehland L.A., Laser Resonance Chromatography of Superheavy Elements // *Physical Review Letters*. 2020, 125, 023002.





Machine learning in application to deep eutectic solvent creation

Lavrinenko A.K., Chernyshov I.Yu., Pidko E.A.

1st year master student

ITMO University, Saint Petersburg, Russia

E-mail: lav.asy@mail.ru

In the last decade, a new class of green solvents has attracted high interest of researchers in various fields of science. Such solvents are called deep eutectic solvents (DESs). Their components form eutectic mixture with melting point significantly lower than melting points of initial compounds due to formation of multiple hydrogen bonding [1]. Currently, the development of new DESs still relies strongly on the experimental trial-and-error approach [1,2]. To the best of our knowledge, there are no general eutectic point prediction method presented in the literature that can be successfully applied to DESs. So, the aim of our research is to identify the limitations and possible opportunities of the eutectic point prediction methods in context of DESs.

The most relevant method for eutectic point prediction is COSMO-RS model that allows solid-liquid equilibrium modelling. Such method was applied to several DESs in the literature [2,3]. However, we have shown that COSMO-RS model has poor prediction ability related to DESs. Analysis of the equation (eq. 1) used to calculate the phase equilibrium diagrams showed that the problem can arise due to activity coefficient calculation. The equation for the activity coefficient in COSMO-RS model [4] includes several empirical coefficients that can hardly describe the interactions of multiple hydrogen bonds.

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \exp \left[\frac{\Delta H_{fus,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (1)$$

where x_i – is mole fraction of i compound, γ_i - activity coefficient of i compound, $\Delta H_{fus,i}$ – fusion enthalpy of i compound, $T_{m,i}$ – melting point of i compound, T – eutectic temperature.

To solve this problem, we propose melting point prediction algorithm based on machine learning approaches. It is presumed that eutectic melting point depends on thermochemical properties of initial compounds (enthalpy of fusion, melting temperature) and their activity coefficients in mixture (eq. 1). Thus, the thermodynamic properties of the initial compounds as well as σ -profile from COSMO-RS model can be used as descriptors to predict the eutectic melting point. An experimental dataset of 200 DESs is used to train the model. Preliminary results obtained by linear regression showed good correlation between the predicted and experimental data for melting points ($R^2 \sim 0.75$). Notably, fusion enthalpies of the initial compounds were not used in this prediction. To find the best dependences and increase the accuracy of predictions, we plan to use evolutionary machine learning algorithms further.

References

1. A. Kovács, E. C. Neyts, I. Cornet, M. Wijnants, P. Billen, *ChemSusChem* 2020, 13, 3789.
2. Z. Song, J. Wang, K. Sundmacher, *Green Energy Environ* 2020.
3. D. O. Abranches, M. Larriba, L. P. Silva, M. Melle-Franco, J. F. Palomar, S. P. Pinho, J. A. P. Coutinho, *Fluid Phase Equilib.* 2019, 497, 71.
4. A. Klamt, in *COSMO-RS*, Elsevier 2005, pp. 83–107.





ПОДСЕКЦИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ II ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Жюри:

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

Дзубан Александр Владимирович, *м.н.с. (секретарь)*

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

Ерёмин Вадим Владимирович, *д.ф.-м.н., проф.*

Коробов Михаил Валерьевич, *д.х.н., проф.*

Успенская Ирина Александровна, *д.х.н., проф.*

Чумакова Наталья Анатольевна, *д.х.н., в.н.с.*

Жирякова Марина Владимировна, *к.х.н., доц.*

Коваленко Никита Андреевич, *к.х.н., доц.*

Константинова Наталья Михайловна, *к.х.н., доц.*

Луконина Наталья Сергеевна, *к.х.н., доц.*

Тифлова Людмила Александровна, *к.х.н., доц.*

Восков Алексей Леонидович, *к.х.н., с.н.с.*





Калориметрическое изучение полиэтиленпропиленоксида с мольной долей пропановых фрагментов 23,4 % при $T \rightarrow 0$ до 400 К

Абарбанель Н.В., Смирнова Н.Н., Маркин А.В.

Аспирант, 3 год обучения

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия

E-mail: abarbanel.natash@mail.ru

Высокая реакционная способность полиоксидов обусловлена наличием в макромолекулах оксимных групп, что определяет перспективность использования данного класса функциональных полимеров, например, для создания на их основе новых медико-биологических полимеров, в технологических схемах получения различных вакцин.

В работе впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и динамической калориметрии в области 6–400 К была исследована температурная зависимость теплоемкости полиоксида, полученного из сополимера СО – этилен – пропилен с мольной долей пропановых фрагментов 23,4 % (ПЭПО). По данным термогравиметрического анализа температура разложения ПЭПО составила 410 К.

Исследуемый образец ПЭПО был синтезирован оксимированием соответствующего поликетона гидроксиламином в научной группе профессора Белова в ИПХФ РАН. Структура ПЭПО была подтверждена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также элементным анализом. Молекулярно-массовые характеристики ПЭПО определяли методом гель-проникающей хроматографии. Соединение представляет собой коричневый тонкодиспергированный порошок. Рентгенофазовый анализ показал, что изученный образец является аморфным. На рисунке в качестве примера представлены экспериментальные значения и сглаженная кривая ПЭПО в области от 6 до 350 К.

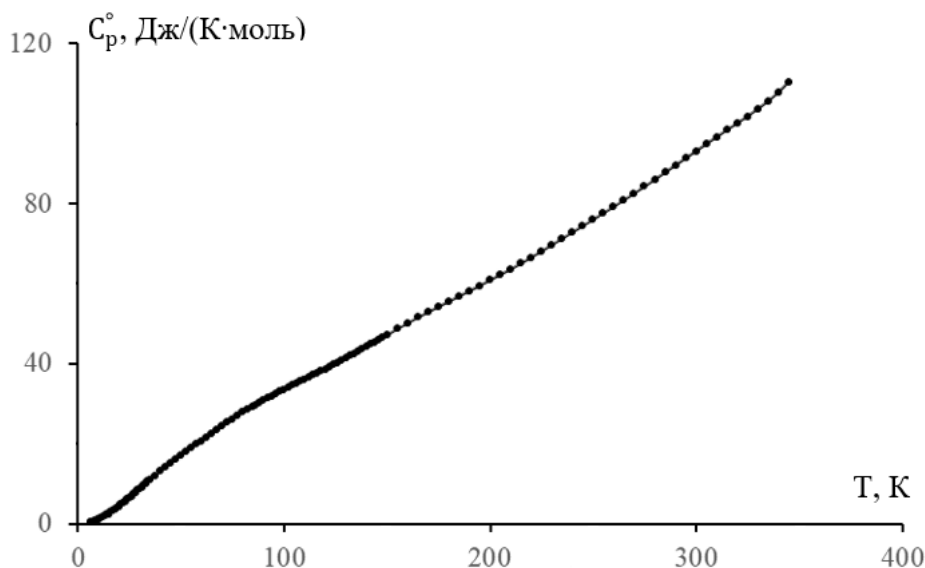


Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости ПЭПО

В изученной области температур теплоемкость ПЭПО не имеет каких-либо особенностей, она плавно увеличивается с ростом температуры до температуры его термического разложения. Полученные данные позволили рассчитать его стандартные термодинамические функции в области от $T \rightarrow 0$ до 400 К: C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$. Они были сопоставлены с термодинамическими характеристиками соответствующего поликетона.





Коэффициенты распределения гидроксипропил-β-циклодекстрина в растворителе вода-диметилсульфоксид

Алистер Д.А., Кушнир Р.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Ивановский химико-технологический университет,

факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

E-mail: matchoaa@mail.ru

Большинство новых биологически активных соединений имеют низкую растворимость в воде и, следовательно, низкую биодоступность в составе фармкомпозиций на их основе. Использование циклодекстринов (CD) в качестве эффективных солюбилизаторов гидрофобных молекул может помочь в решении данной проблемы. Правильно подобранный соразтворитель может усилить солюбилизирующую способность циклодекстринов.

В данной работе изучено влияние растворителя H₂O–DMSO на сольватацию гидроксипропил-β-циклодекстрина (HPβCD). Методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами водно-диметилсульфоксидным растворителем переменного состава и н-гексаном определены коэффициенты распределения HPβCD и рассчитаны изменения энергии Гиббса пересольватации. Проведено сравнение полученных результатов с данными литературы [1, 2].

Расчет коэффициентов распределения HPβCD между несмешивающимися фазами (рис. 1) и изменение энергии Гиббса переноса HPβCD вели по уравнениям:

$$K_1 = [\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{Hex}}/[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}}, K_2 = [\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{Hex}}/[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}},$$

$$\Delta_{\text{tr}}G(\text{HP}\beta\text{CD})^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}} = RT\ln([\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}}/[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}) = RT\ln K_2/K_1,$$

где K_1 и K_2 – коэффициенты распределения HPβCD в системах н-гексан – вода и н-гексан – водно-диметилсульфоксидные растворители; $[\text{HP}\beta\text{CD}]$ – равновесные концентрации HPβCD в н-гексане, в воде и в растворителе H₂O–DMSO, моль/л.

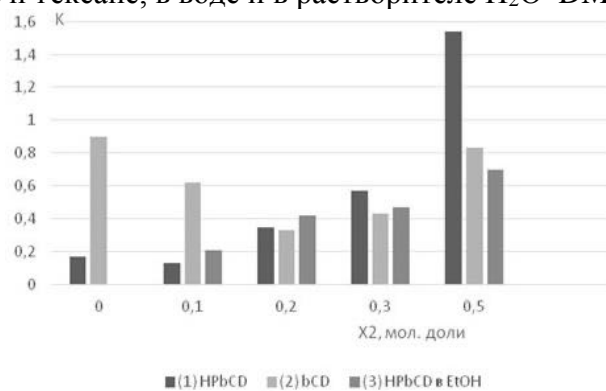


Рис. 1. Коэффициенты распределения HPβCD (1), β-циклодекстрина (2, 3) между растворителем (H₂O–DMSO (1, 2); H₂O–EtOH (3)) и гексаном при $T = 298,2$ К.

Установлено, что при переходе от воды к водным растворам DMSO наблюдается ослабление сольватации CD. Можно предположить, что изменения в сольватном состоянии CD оказывают преимущественное влияние на изменение устойчивости комплексов гидрофобных биомолекул с HPβCD и с β-циклодекстрином в водно-диметилсульфоксидном растворителе.

Литература

1. Pham, Thi Lan, Usacheva, T.R., Kuz'mina, I.A. et al. Effect of cyclodextrin types and reagents solvation on the stability of complexes between β-cyclodextrins and rutin in water-ethanol solvents // Journal of Molecular Liquids. 2020. № 318. (номер статьи 114308).
2. Кузьмина И.А., Волкова М.А., Маров А.С. и др. Термодинамика сольватации β-циклодекстрина в растворителях вода–диметилсульфоксид // Журн. физич. химии. 2020, Т.94. № 10. С. 1501-1504.





Изотопный обмен кислорода газовой фазы с кобальтито-ферритами щелочноземельных металлов, замещённых высокозарядными катионами
Ахмадеев А.Р.,¹ Еремин В.А.,² Ходимчук А.В.,² Волошин Б.В.,³ Ананьев М.В.¹

Студент, 2 курс магистратуры

¹Уральский федеральный университет, химический факультет, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: tOlpar@yandex.ru

Сложный оксид $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), обладая высокими значениями кислородной проницаемости [1] и электронной проводимости [2], известен как один из наиболее перспективных материалов кислородного электрода для твердооксидных электрохимических устройств. В литературе имеются сведения о недостаточной устойчивости BSCF в условиях работы твердооксидных топливных элементов [3]. Один из способов решения этой проблемы заключается в допировании BSCF высокозарядными катионами в подрешётку кобальта.

Целью данной работы является изучение влияния допирования высокозарядными катионами (Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+}) на кинетику обмена и диффузию кислорода оксидов на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы была исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.775}\text{Fe}_{0.12}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ в интервале температур 550–800 °С, при давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,667$ кПа. Рассчитаны значения скоростей межфазного обмена r_H и коэффициентов диффузии D^* кислорода. В работе обсуждаются причины наблюдаемых отличий для образцов оксидов с разными допантами.

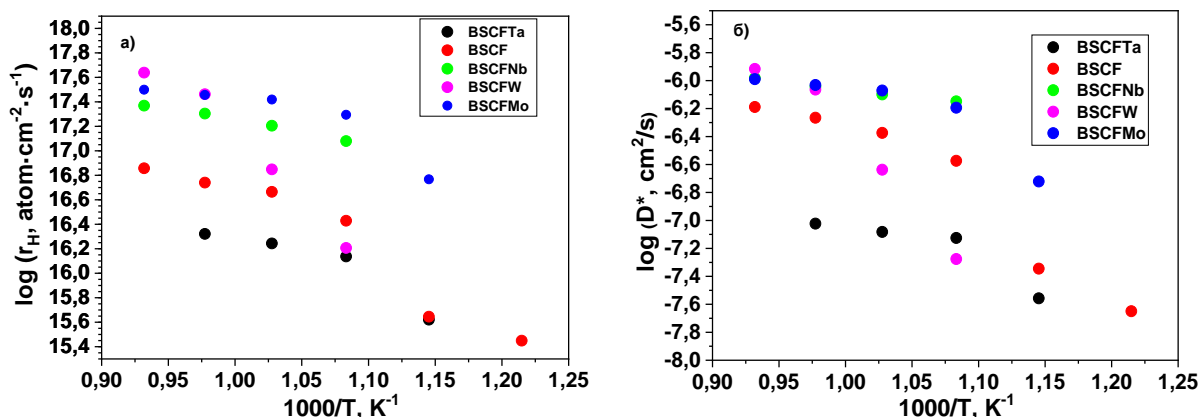


Рисунок 1. Температурные зависимости скорости межфазного обмена r_H (а) и коэффициента диффузии D^* (б) кислорода для оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.125}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.775}\text{Fe}_{0.12}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ в сравнении с незамещённым $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Литература

1. Kruidhof, H. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides // *Solid State Ionics*. 1993, V. 63-65. p. 816-822.
2. Wei, B. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) // *Journal of the European Society*. 2006, V. 26. p. 2827-2832.
3. Niedrig, C. Thermal stability of the cubic phase in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2011, V.197. p. 25-31.



**Математическое моделирование для оптимизации химических процессов****Ахметьянова А.И.***Аспирант, 1 год обучения**Башкирский государственный университет,**факультет математики и информационных технологий, Уфа, Россия**E-mail: ai-albina@mail.ru*

Наилучшее решение вопросов разработки процессов химической технологии возможно лишь при наличии надежной информации по физико-химическим и термодинамическим свойствам химических соединений. Накоплен значительный массив этих данных. Однако быстрый прогресс технологии и появление все большего количества новых химических соединений обуславливают разрыв между потребностью в данных и их наличием.

Актуальной является задача создания универсальных, высокоточных теоретических методов расчета и прогнозирования свойств химических соединений, которые дают возможность независимой оценки энергосодержания вещества, выявления ошибочных данных и, в конечном счете, надежного определения тепловых эффектов химических реакций, что важно для разработки технологических регламентов и осознанного управления химическими процессами.

Гомодесмический алгоритм предполагает сравнительный термодинамический анализ энергетики исследуемого соединений, т.е. для проведения такого анализа необходима априорная информация об энергетических величинах соединений сравнения, полученная либо экспериментально, либо с помощью очень надежных теоретических вычислений [1].

Результатом выполнения работы является новая разработанная система для оценки молекулярной энергетики химических соединений: совокупность математических методов, моделей и алгоритмов; комплекс различных по функциям и взаимосвязанных программ, а также программные документы, необходимые для эксплуатации этих программ [2-3]. Получены надежные количественные характеристики по величинам энергосодержания циклических органических соединений, рассчитаны энергии напряжения циклов различного строения. Продемонстрирован универсализм оригинальной теоретической методики исследования молекулярной энергетики, не имеющей аналогов в мировой науке. Сформированный массив количественных данных важен для понимания закономерностей разнообразных химических реакций, идущих с образованием или разрывом циклов [4]. Помимо фундаментального значения, эти знания могут быть применены при анализе технологических схем промышленно важных химических процессов современной нефтехимии.

Литература

1. Khursan S.L. Quantum-Chemical Ab Initio Calculations of the Enthalpies of Formation and Hydrogenation of Imines // Russian Journal of Physical Chemistry. 2002. V. 76. N.3. P. 405-411.
2. Зиганшина Ф.Т., Исмагилова А.С., Ахметьянова А.И., Юнусова Д.С. Применение алгоритма DFS к гомодесмическому анализу химических соединений // Системы управления и информационные технологии. 2020. № 4 (82). С. 47-50.
3. Ахмеров А.А., Зиганшина Ф.Т., Ахметьянова А.И., Исмагилова А.С., Юнусов А.А. Теоретический расчет энергетических характеристик органических соединений // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2020660354, 02.09.2020. Заявка № 2020619528 от 24.08.2020.
4. Ахметьянова А.И., Зиганшина Ф.Т., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А. Энергетические характеристики органических соединений для расчета стандартной энтальпии образования и энергии напряжения циклов // Свидетельство о регистрации базы данных 2020621607, 02.09.2020. Заявка № 2020621479 от 24.08.2020.



**ДСК исследования комплексов БСА с порфиринами группы крови****Ведерникова И.А.***Студент, 1 курс бакалавриата**Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия**E-mail: irusik.vedernikova@mail.ru*

Научный интерес к белок-белковым взаимодействиям растет с каждым годом, что обусловлено в первую очередь значимостью данного биохимического явления для жизнедеятельности организмов. Например, шапероны – класс белков, главная функция которых стабилизировать конформацию белков, находящихся в неустойчивом состоянии, выполняют свою функцию в составе белок-белковых комплексов. В последнее время активно ведётся разработка лекарственных препаратов, направленных на регуляцию белок-белковых взаимодействий. Образование белок-белковых структур может иметь и негативные последствия, как например в случае амилоидов. В ряде работ [1,2] было показано, что эндогенные порфирины (гем, протопорфирин IX, уропорфирин), связываясь с глобулярными белками, могут инициировать агрегацию белков, влияя на белок-белковые взаимодействия.

Тепловое воздействие на глобулярные белки, такие как альбумины, вызывает протекание нескольких взаимосвязанных процессов, среди которых разворачивание белковой глобулы и дальнейшая агрегация. К настоящему времени получены достоверные сведения об энтальпийных параметрах процесса термоиндуцированной денатурации альбуминов в зависимости от pH, ионной силы среды, присутствия осмолитов и детергентов. Однако подобные сведения отсутствуют в научной литературе для комплексов альбуминов с порфиринами, не относящихся к осмолитам и детергентам.

Данная научная работа направлена на расширение знаний о влиянии комплексообразования порфиринов группы крови на свойства сывороточных белков, в частности на устойчивость к термоиндуцированной денатурации.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследован процесс термоиндуцированной денатурации сывороточного альбумина крови, его комплексов с порфиринами протогруппы: дейтеропорфирином, протопорфирином и гематопорфирином в растворах. Установлено, что комплексообразование белка с природными порфиринами существенно снижает тепловой эффект денатурации и температуру плавления белка, традиционно рассматриваемую как относительную характеристику устойчивости белка к разворачиванию.

Проведенное исследование показало, что дестабилизирующий эффект порфиринов, оцененный по изменению энтальпии денатурации, увеличивается в ряду: гематопорфирин < протопорфирин < дейтеропорфирин. Чем ближе к «лабильным участкам» полипептидной цепи расположен порфирин в комплексе с белком или образуются водородные связи между порфиринами и аминокислотными остатками «лабильных участков» цепи белка, тем меньше энергии требуется на разворачивание (плавление) белковой глобулы.

Автор выражает благодарность руководителям д.х.н. Лебедевой Н.Ш. и к.х.н. Юриной Е.С. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00468 А).

Литература

1. Lebedeva N.S. et al. Albumin aggregation promoted by protoporphyrin in vitro // Mendeleev Communications. 2020, Vol. 30. №. 2. P. 211-213.
2. Lebedeva N.S. et al. Molecular Mechanisms Causing Albumin Aggregation. The Main Role of the Porphyrins of the Blood Group // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021, Vol. 246. P. 118975-118987.



Контролирование процессов высвобождения сульфасалазина из металл-органического каркаса на основе γ -циклодекстрина в присутствии полимеров

Гарибян А.А.,^{1,2} Агафонов М.А.,² Терехова И.В.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: g.anyu97@mail.ru

В настоящее время основной стратегией в фармацевтике является улучшение свойств уже существующих лекарственных соединений (ЛС), которые обладают низкой растворимостью, мембранной проницаемостью и биодоступностью. Одним из таких ЛС является сульфасалазин (SSZ), используемый в лечении ревматоидного артрита и других воспалительных заболеваний. SSZ (рис. 1) ввиду своих физико-химических свойств обладает нефро- и гепатотоксичностью. Для повышения растворимости и стабильности SSZ, а также устранения его побочных эффектов все чаще используются различные носители природного происхождения, имеющие ряд преимуществ по сравнению с синтетическими веществами. Одними из таких носителей являются циклодекстрины – циклические олигосахариды, которые благодаря своим способностям к образованию комплексов по типу «хозяин-гость» используются в различных областях в качестве стабилизаторов, солюбилизаторов и эмульгаторов.

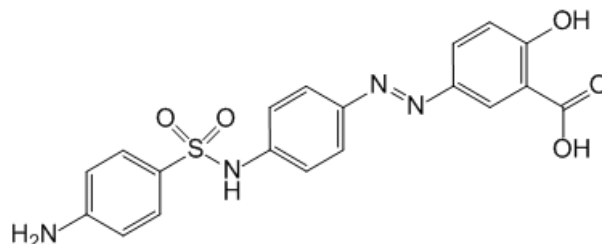


Рисунок 1. Структурная формула SSZ

Относительно недавно на основе циклодекстринов были синтезированы металл-органические каркасы (metal-organic frameworks, MOF) – трехмерные структуры, в которых молекулы циклодекстрина координированы ионами металлов. MOF все чаще предлагаются как системы доставки ЛС благодаря наличию ряда свойств: контролируемая высокопористая структура, способность к включению в состав функциональных групп, использование биорелевантных металлов и/или биоактивных линкеров, стабильность материалов.

Цель данной работы состояла в получении и исследовании свойств композитов MOF с лекарственным соединением и полимерами, с помощью которых можно контролировать скорость растворения лекарства в растворах с физиологическим значением pH.

В настоящей работе рассматривается MOF на основе молекул γ -циклодекстрина (γ -CD), связанных с ионами K^+ . γ CD-MOF был получен методом кристаллизации из водного раствора γ -CD и KOH под действием паров органического антирастворителя. SSZ был инкапсулирован в γ CD-MOF методом адсорбции из спиртового раствора. Дополнительно в состав полученного композита γ -CD-MOF/SSZ для контролирования процесса высвобождения были добавлены разрешенные для использования в фармацевтике полимеры, такие как плюроник F127 и альгинат натрия. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, ДСК, ИК-спектроскопии. Процессы растворения SSZ, γ -CD-MOF/SSZ и γ -CD-MOF/SSZ/полимер были исследованы в фосфатном буферном растворе (pH = 6,8), имитирующем среду тонкого кишечника. Полученные результаты обсуждены с точки зрения влияния γ -CD-MOF, а также природы и концентрации полимера на скорость растворения SSZ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-04023).



Влияние давления на пиролиз этана

Гукасов В.В.,¹ Паланкочева А.С.^{2,3}

Студент, 1 курс магистратуры

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

²ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: vlad_263@mail.ru

Последние годы возрастает роль природного газа не только как источника топлива, но и как ценного сырья для газохимического синтеза. Все больше работ посвящается именно процессам переработки природного газа в ценные химические продукты. В работах [1,2] показано влияние давления на окислительный крекинг этана при небольших добавках кислорода. В настоящей работе рассмотрено влияние давления на пиролиз этана без участия кислорода. Эксперименты проводились на установке проточного типа, в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 14 мм и длиной 350 мм (горячая зона 220 мм). Начальная концентрация этана составляла от 6,1–7 об.%, в качестве среды использовался азот. Давление в системе – 1–3 атм.

На рисунке 1 представлен график зависимости концентраций этана и продуктов реакции от температуры при давлении 1 атм. При температуре ~ 675 °С наблюдается снижение концентрации этана и рост концентрации продуктов реакции.

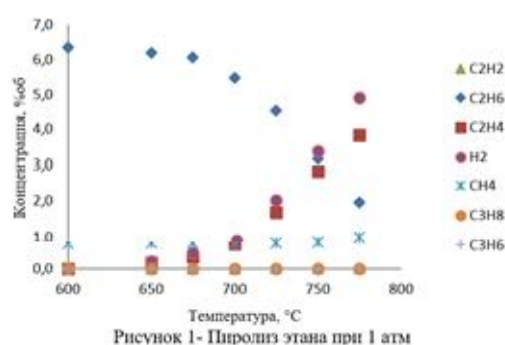


Рисунок 1- Пиролиз этана при 1 атм

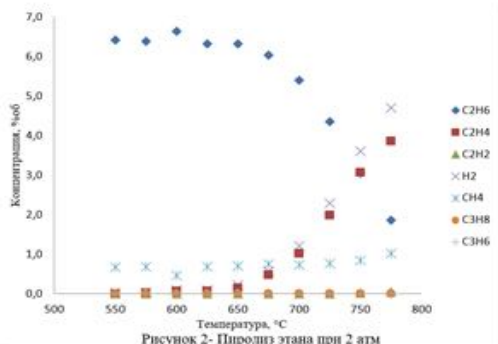


Рисунок 2- Пиролиз этана при 2 атм

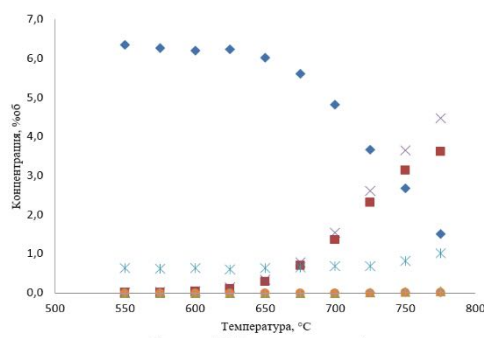


Рисунок 3- Пиролиз этана при 3 атм

На рисунке 2 представлен график зависимости концентраций этана и продуктов реакции от температуры при давлении 2 атм. Снижение концентрации этана и рост концентрации продуктов реакции наблюдается также при температуре ~ 675 °С.

Увеличение давления до 3 атмосфер также показало, что температура начала роста концентрации реагентов составляет ~ 675 °С (рисунок 3).

Таким образом, можно сделать вывод, что давление не оказывает существенного влияния на пиролиз этана.

Литература

1. Дмитрук А. С., Никитин А. В., Стрекова Л. Н., Арутюнов В. С. Влияние давления на окислительный крекинг легких алканов. Горение и взрыв. 2016. Т.9. № 3. С. 21–28.
2. Никитин А. В., Дмитрук А. С., Арутюнов В. С. Влияние давления на окислительный крекинг легких алканов C₂-C₄. Известия РАН, сер. хим., 2016, №10, С.2405–2410.



**Термическое расширение и термодинамические свойства гафната европия****Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Хорошилов А.В.***Младший научный сотрудник**Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН,
лаборатория термического анализа и калориметрии, Москва, Россия**E-mail: a.gus@igic.ras.ru*

Гафнат европия, $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, является представителем многочисленной группы соединений лантаноидов $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$), имеющих структурный тип пироклора $\text{Fd}3m$. Эти соединения не имеют фазовых переходов во всей области существования до температур превращения в дефектный флюорит (1800–2700 К) и обладают низкой теплопроводностью. Керамические материалы на основе гафната европия интересны в качестве защитных (EDC) и теплозащитных материалов (ТВС) для газотурбинных установок, твердых электролитов, сцинтилляторов, диэлектриков и материалов атомной промышленности. Химическая стойкость гафната европия нуждается в подтверждении. Термодинамическое моделирование позволит существенно ограничить круг экспериментальных исследований. Целью настоящей работы являлось измерение молярной теплоемкости двойного оксида $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – гафната европия и расчеты энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса в широком интервале температур (4–1300 К), а также изучение термического расширения – важного фактора, определяющего технологию разработки и применения защитных покрытий.

Образцы гафната европия синтезированы и идентифицированы химическим, фазовым и электронно-микроскопическим анализами. Методами релаксационной (4,07–26,6 К), адиабатической (16,6–347,1 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (320–1300 К) исследована теплоемкость $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пироклора ($\text{Fd}3m$). Теплоемкость экстраполировали к 0 К с использованием закона Дебая, без учета вклада антиферромагнитного перехода ниже 4 К. Расчет термодинамических функций гафната европия производили с использованием сглаженных значений теплоемкости, результаты представлены в форме таблицы (0–350 К) и в аналитическом виде (310–1300 К) – уравнением Майера-Келли. Взаимодействие 4f электронов гафната европия с кристаллическим полем приводит к появлению дополнительного вклада в теплоемкость, известного как аномалия Шоттки. На основе метода, предложенного в [1], определен общий вид аномалии Шоттки с использованием ранее измеренных теплоемкостей гафнатов лантана и гадолиния [2].

Термическое расширение гафната европия изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале 298–1273 К и определением температурной зависимости параметра a кубической решетки пироклора. Показано, что температурная зависимость параметра a является практически линейной, а относительный коэффициент линейного расширения $\alpha_{298} = (da_T/dT)/a_{298}$ остается постоянным.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00025

Литература

1. R.D. Chirico, et al. // J. Chem. Thermodyn. 12 (1980) 71.
2. V.N. Guskov, et al. // Ceram. Int. 46 (2020) 12822.





Исследование фазовых превращений и термодинамических свойств оксидных систем

Дервянко М.С., Кондратьев А.В.

Аспирант, 2 год обучения

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Россия*

E-mail: maksim.derevyanko.96@mail.ru

В работе предложено усовершенствование золь-гель метода, заключающееся в добавлении яблочной кислоты для получения оксидов Al_2O_3 и Fe_2O_3 [1] аморфной структуры, которые далее исследуются методами калориметрии для получения температур фазовых переходов и измерения термодинамических свойств.

Высокотемпературный $\alpha-Al_2O_3$ или корунд является единственной термодинамически стабильной формой Al_2O_3 . γ -модификация Al_2O_3 , носящая название активного оксида алюминия, которая имеет более низкую температуру плавления. Оксид железа (III) имеет одну кристаллическую модификацию, имеющую температуру плавления порядка $1600\text{ }^\circ\text{C}$. В настоящей работе получены рентгеноаморфные модификации оксидов алюминия и железа, которые практически не изучены.

Соответствующие оксиды были получены как усовершенствованным золь-гель методом, так и термическим разложением нитратов алюминия и железа для сравнения и выявления различий, имеющих у продуктов этих двух реакций. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные соединения имеют действительно рентгеноаморфную структуру. Путем микрорентгеноструктурного анализа была доказана чистота соединений и проверен их химический состав.

Фазовые превращения в полученных оксидах были исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Для оксида алюминия была получена температура перехода из аморфного состояния в кристаллическое (температура девитрификации) порядка $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогичные исследования будут проведены и для оксида железа. Было также обнаружено, что при более высокой температуре синтеза можно получить γ -модификацию Al_2O_3 . А рентгеноаморфная структура Fe_2O_3 может быть получена при спекании порядка $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Дальнейшие исследования будут связаны с изучением термодинамических свойств полученных соединений, в частности, измерение теплоемкости рентгеноаморфных модификаций оксидов алюминия и железа (III) методом дифференциального термического анализа. Также будет исследована температура девитрификации перехода из аморфного в кристаллическое состояние в зависимости от скорости нагрева образца.

Литература

1. Elliott S.R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. Nature. 1991, №354 (6353). p. 445–452.



Новый метод определения температурного коэффициента давления жидкостей в широком интервале температур и давлений

Диникаев И.Ф.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: dinikkaev@mail.ru

Температурный коэффициент давления жидкости, $(\partial P/\partial T)_V$, характеризует изменение давления внутри системы постоянного объема при увеличении температуры. Его величину обычно определяют на стеклянной установке, предложенной Дж. Гильдебрандом [1-3]. Поэтому все определения величины $(\partial P/\partial T)_V$ были ограничены узким интервалом температур ($\sim 1^\circ\text{C}$) и давлений (до ~ 20 бар). Для большинства жидкостей считалось обычным уменьшение значения $(\partial P/\partial T)_V$ с ростом температуры. Нами изготовлена установка из нержавеющей стали (рис. 1), позволяющая определять значение $(\partial P/\partial T)_V$ в интервале T до $100 \pm 0.01^\circ\text{C}$ и P до 800 ± 0.1 бар. Мы обнаружили, что зависимость P от T при постоянном объеме строго ($R \geq 0,9999$) пропорциональна во всем интервале температур для толуола и этиленгликоля. Для воды наблюдается резкое увеличение значения $(\partial P/\partial T)_V$ с ростом T (рис. 2). Уменьшение углового коэффициента, $(\partial P/\partial T)_V = \gamma_V$, при начале прогона с более высокой температуры наблюдается лишь после сброса части жидкости для начала измерений при $P = 1$ бар. Это соответствует изменению начального объема жидкости. Полученные данные хорошо согласуются с рассчитанными объединенными $d-T-P$ уравнениями для этих жидкостей по литературным данным.

Рисунок 1. Прибор для определения γ_V

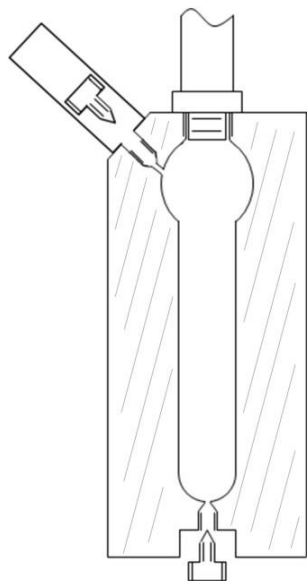
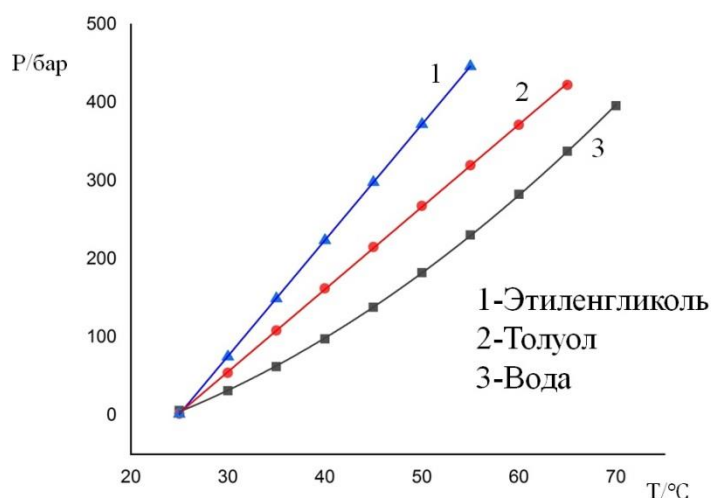


Рисунок 2. График зависимости $P-T$ ($V = \text{const}$)



Литература

1. Гильдебранд Г. Растворимость неэлектролитов. – М.: ГОНТИ. 1938. – 164 с.
2. Allen G., Gee G., Wilson G.J. Intermolecular forces and chain flexibilities in polymers: I. Internal pressures and cohesive energy densities of simple liquids // Polymer. – 1960. – V.1. – P.456-466.
3. Westwater W., Frantz H.W., Hildebrand J.H. The internal pressure of pure and mixed liquids // Phys. Rev. – 1928. – V.31. – P.135-144.

**Самодиффузия водорастворимого производного фуллерена C₆₀ с присоединенными остатками пролина по данным ЯМР ИГМП в суспензии эритроцитов***Долгих Е.А.,¹ Авилова И.А.,² Жиленков А.В.²**Студент, 1 курс магистратуры**¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия**²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: dea22@bk.ru*

Водорастворимые производные фуллерена показали себя как перспективное фармакологическое средство, обладающее противовирусными, антибактериальными, антиапоптотическими, нейропротекторными, противоопухолевыми, иммуномодулирующими и мембранотропными свойствами [1]. Важным аспектом в разработке фармакологического средства является его поведение в биологических системах. Для установления закономерностей взаимодействия молекул данных соединений с биологическими клетками методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) было исследовано пентазамещенное производное фуллерена C₆₀ с присоединенными остатками пролина в суспензии эритроцитов.

Для получения информации о трансляционной подвижности молекул производных фуллерена C₆₀ в суспензии эритроцитов были зарегистрированы диффузионные затухания (ДЗ) сигнала спинового эхо на ядрах ¹H при различных временах диффузии. Из анализа ДЗ были получены коэффициенты самодиффузии (КСД) [2], которые приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, коэффициенты самодиффузии D_{s3}^c в суспензии эритроцитов и D_{s2}^b в водных растворах близки. При этом в суспензии эритроцитов наблюдается уменьшение коэффициента самодиффузии D_{s2}^c , характеризующего подвижность ассоциатов в водной фазе, по сравнению с аналогичным параметром D_{s1}^b в водном растворе. Можно предположить, что данное уменьшение возникает за счет пространственных ограничений в суспензии эритроцитов. Наименьший КСД D_{s1}^c практически совпадает с коэффициентом латеральной диффузии липидов в мембране эритроцитов ($\approx 10^{-12}$ м²/с) [3]. Это позволяет сделать вывод, что в суспензии эритроцитов молекулы производного фуллерена C₆₀ находятся в изолированном и ассоциированном виде в водной фазе, а также связаны с эритроцитарной мембраной.

Таблица 1. Зависимость КСД производного фуллерена C₆₀ с присоединенными остатками пролина

Концентрация, М	Суспензия эритроцитов			Водный раствор	
	D_{s1}^c , 10 ⁻¹² м ² /с	D_{s2}^c , 10 ⁻¹¹ м ² /с	D_{s3}^c , 10 ⁻¹⁰ м ² /с	D_{s1}^b , 10 ⁻¹⁰ м ² /с	D_{s2}^b , 10 ⁻¹⁰ м ² /с
4·10 ⁻³	6,0 ± 1,0	3,8 ± 0,6	6,0 ± 1,0	1,3 ± 0,1	5,8 ± 0,2
2·10 ⁻²	8,0 ± 1,0	2,5 ± 0,5	8,0 ± 1,0		
5·10 ⁻¹	7,4 ± 1,0	2,3 ± 0,5	7,0 ± 1,0		

Литература

1. Evgeniia I. Pochkaeva et al. Fullerene derivatives with amino acids, peptides and proteins: From synthesis to biomedical application // Progress in Solid State Chemistry. 2020, №57, 100255
2. А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин, Казань: Издательство Казанского Университета, 1987. 225 с
3. Irina Avilova et al. Self-diffusion of water-soluble fullerene derivatives in mouse erythrocytes // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes. 2018, Volume 1860, Issue 8, p. 1537-1543



**Изучение физико-химических свойств натриевой соли куркумина****Дьячковская К.А.,^{1,2} Ломовский И.О.²**

Студент, 1 курс магистратуры

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, РоссияE-mail: k.diachkovskaia@g.nsu.ru

Реакции синтеза солей карбоновых кислот традиционными методами требует использования большого количества растворителей. Альтернативным методом синтеза органических солей является механохимическая реакция нейтрализации в твёрдой фазе. Получение солей биологически активных органических кислот способствует увеличению растворимости, что очень часто используется в фармацевтике.

Механическая активация аскорбиновой кислоты с гидроксидом калия приводит к образованию солей аскорбиновой кислоты. В отличие от реакции в растворе, при твердофазном синтезе солей не происходит раскрытия лактонового цикла.

На данный момент нет окончательного представления о механизме нейтрализации органических кислот в твёрдой фазе. Известно, что следовые количества растворителя, главным образом воды, ускоряют протекание гетерогенной реакции, способствуя процессам массопереноса.

Для изучения твердофазной реакции нейтрализации в качестве модельного объекта был выбран куркумин, натуральный краситель, который встречается в корнях растения *Curcuma longa L.* В ходе работы путем механохимической активации был получен механокомпозит, содержащий натриевую соль куркумина. При нейтрализации куркумина в растворах происходит сдвиг максимума поглощения, при этом изменяется цвет раствора от желтого к оранжевому. После механохимической активации твердые образцы также меняют цвет.

Качественный анализ твердофазной реакции нейтрализации проводили методом диффузного отражения света. Количественное определение основного продукта реакции проводили методом фотолюминесценции.

В ходе исследования было показано, что в процессе механохимической активации куркумина с карбонатом натрия протекает реакция нейтрализации куркумина. С увеличением времени обработки образцов наблюдается увеличение выхода продукта реакции нейтрализации, при этом данный процесс описывается уравнением реакции псевдопервого порядка. Увеличение содержания воды приводит к снижению энергии активации процесса нейтрализации, что облегчает её протекание.



Разработка ТЗ для прототипирования разборных T - x - y диаграмм: Ag–Cu–Ni

Ергонов И.Г., Парфенова М.Д.

Аспирант, 1 год обучения

Институт физического материаловедения СО РАН,

сектор компьютерного конструирования материалов, Улан-Удэ, Россия

E-mail: erggarik@mail.ru

Большинство T - x - y диаграмм имеют вид рисунков, поэтому зачастую возникают значительные проблемы в интерпретации информации, которую они содержат, что ведет к дальнейшим ошибкам и искажениям реальных данных. И чем больше данных и изменений в диаграмме – тем сложнее их изобразить. Разборные 3D-модели позволяют наглядно демонстрировать фазовые области, что дает значительные преимущества и удобства исследователям.

Так как T - x - y диаграмма Ag–Cu–Ni [1] является производной от хорошо представленной в учебной литературе диаграммы с 9 поверхностями и 6 фазовыми областями, то целесообразно обратить детальное внимание только на новые фазовые области ($L1+L2$, $L1+L2+B(C)$, $B+C$), а остальные области - объединить в один элемент трехмерного пазла.

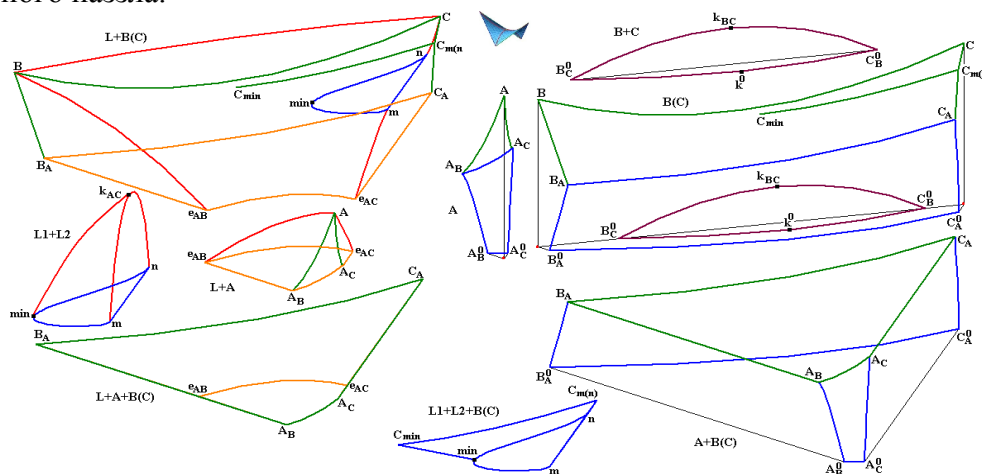


Рис. 1. Разборная диаграмма системы Ag–Cu–Ni из девяти фазовых областей.

Так, область $L1+L2+B(C)$ ограничат 3 линейчатые поверхности, образуемые при перемещении горизонтальных отрезков по направляющим линиям: ($q_{L1_B(C)}^r$, $q_{L2_B(C)}^r$, s_{L1L2}^r). Контуры этих линейчатых поверхностей: $q_{L1_B(C)}^r$: ($m \min C_{\min} C_m$); $q_{L2_B(C)}^r$: ($n \min C_{\min} C_m$); s_{L1L2}^r : ($m \min n$). Для того, чтобы увеличить размер этой области, надо задать большой перепад температур между триадой верхних точек m , \min , n (с постоянной температурой) и парой нижних точек C_{\min} , C_m (с постоянной температурой), и антибатный характер направляющих линий m_min , n_min и $C_{\min}C_m$ для образования трех линейчатых поверхностей.

Надо рассмотреть два варианта выпуклостей для линий m_min , n_min и $C_{\min}C_m$ (и в процессе рассмотрения решить, какой предпочтительнее): 1) две ветви петли m_min_n должны быть выпуклы вниз, а линия $C_{\min}C_m$ должна бы выпуклой вверх; 2) две ветви петли m_min_n должны быть выпуклы вверх, а линия $C_{\min}C_m$ должна бы выпуклой вниз (обе выпуклости не должны превращаться в экстремумы).

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН, проект № 0270-2021-0002.

Литература

1. Парфенова М.Д., Воробьева В.П., Луцык В.И. 3D компьютерная модель T - x - y диаграммы Ag-Cu-Ni. Верификация разрезов в Атласе фазовых диаграмм для бессвинцовых припоев // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2021. Т. 57. № 1. С.15-24; <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-15-24>

Исследование растворимости и липофильности трех новых производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-[1,2,4]тиадиазола как потенциальных нейропротекторов в модельных биологических средах

Жирова Е.Д.,¹ Шаранова А.В.²

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: zhirowaekaterina@yandex.ru

Рост численности нейродегенеративных патологий в современном мире делает актуальным процесс поиска новых препаратов для лечения таких заболеваний. В качестве объектов исследования в данной работе были использованы три новых производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-[1,2,4]-тиадиазола с различными заместителями (рис. 1), обладающие нейропротекторным действием [1].

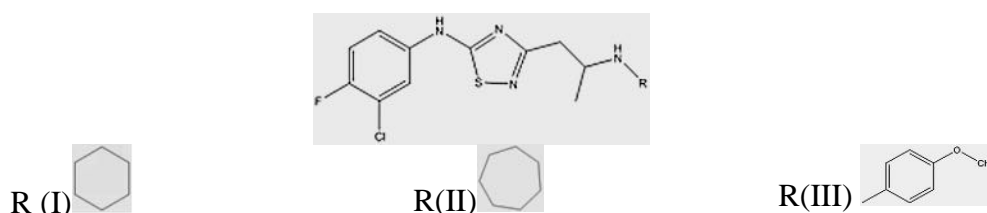


Рисунок 1. Структурная формула исследованных производных 5-амино-3-(2-аминопропил)-[1,2,4]тиадиазола I – III

Ключевыми физико-химическими параметрами, позволяющими выбрать соединения-лидеры для дорогостоящих *in vivo* тестов на стадии *in vitro*, являются растворимость и липофильность. Цель данной работы заключалась в определении этих характеристик для производных тиадиазола в модельных биологических системах.

Классическим методом изотермического насыщения получены температурные зависимости растворимости изученных веществ в солянокислом буфере pH 2,0 (модель среды желудочно-кишечного тракта), фосфатном буфере pH 7,4 (модель плазмы крови человека), в гексане (компонент системы, моделирующей гематоэнцефалический барьер) и 1-октанол (модель фосфолипидной мембраны) при 293,15–313,15 К. Установлено, что производные 5-амино-3-(2-аминопропил)-[1,2,4]тиадиазола слабо растворимы в 1-октанол и практически не растворимы в гексане, в зависимости от химической природы растворителя значения растворимости соединений изменяются в интервалах ($0,27 \cdot 10^{-5}$ – $2,70 \cdot 10^{-2}$) мольных долей. Исследуемые соединения ограниченно растворимы в исследованных буферных растворах и имеют близкие значения растворимости, изменяющиеся в интервале $(0,93$ – $7,12) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Сделан вывод, что изменение кислотности буферного раствора не влияет на растворимость биоактивных производных.

Для оценки липофильности измерены температурные зависимости коэффициентов распределения изученных веществ в двухфазной системе 1-октанол/буфер pH 7,4. Показано, что величины $\lg D_{o/b}$ веществ при температуре 298,15 К изменяются от 1,27 до 2,70 и увеличиваются в зависимости от структуры заместителей в следующей последовательности: метоксифенил-(III) < циклогептил-(II) < циклогексил-(I). Тот факт, что коэффициенты распределения в системе октанол/буфер pH 7,4 больше 1, указывает на преимущественное распределение вещества в органическую фазу (гидрофобная среда) по сравнению с водной фазой (гидрофильная среда). Следует отметить, что для лекарств с такими величинами коэффициента распределения существует хороший баланс растворимости и пассивной диффузионной проницаемости.

Литература

1. Orlova, M.A., Trofimova T.P., Proshin A.N., Orlov A.P. Effects of some 5-anilino-1,2,4-thiadiazole derivatives onto leukemic cells // Russian Chemical Bulletin. 2017, №66.



Влияние газа-гидратообразователя, размера частиц кварцевого песка и водонасыщенности на образование гидратов метана и метан-пропановой смеси

Зарипова Ю.Ф.

Студент, 5 курс специалитета

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
химический институт имени А.М. Бутлерова, Казань, Россия*

E-mail: yulia.zaripova@mail.ru

Газовые гидраты представляют собой нестехиометрические кристаллические соединения, в которых молекула газа заключена в ячейке из молекул воды, образующиеся в условиях низких температур и высоких давлений. Гидраты природного газа, заключенные в морских отложениях и районах вечной мерзлоты [1], могут стать потенциальным энергетическим ресурсом на следующие десятилетия [2]. Кроме того, разработка технологий образования гидратов важна для использования в процессах хранения и транспортировки природного газа, улавливания углекислого газа, опреснения и охлаждения [3, 4].

В связи с этим исследование образования и разложения газовых гидратов в пористых средах является ключевым моментом как для фундаментального понимания поведения гидратов природного газа, разработки технологий их добычи, так и для практического применения в процессах транспортировки и хранения. В настоящей работе с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии высокого давления (HP- μ DSC) было изучено влияние водонасыщенности на образование и разложение гидрата метана и метан-пропановой смеси в пористой среде, в качестве которой был взят кварцевый песок с различным размером частиц. Было показано, что равновесная температура гидратообразования не изменяется в пределах ошибки эксперимента. Как sI-гидраты метана, так и sII-гидраты газовой смеси демонстрируют одинаковое увеличение конверсии воды в гидрат с уменьшением водонасыщенности пористой среды. Возможное объяснение состоит в том, что образование гидратов происходит на поверхности интенсивнее, чем в толще воды. Кроме того, в случае просеянного песка более однородная упаковка частиц кварца приводит к более равномерному распределению воды в образце (увеличенная площадь поверхности раздела вода-газ при низкой водонасыщенности), что влияет на зародышеобразование и дальнейший рост газовых гидратов. Полученные результаты показывают, как можно оптимизировать состав системы для производства гидратов (размер частиц песка и содержание воды). Поскольку полидисперсность пористой среды и граница раздела вода-газ играют важную роль в образовании гидратов, независимо от типа структуры гидрата (для углеводородов), актуальным вопросом является поиск способа модификации пористой среды для большей интенсификации гидратообразования.

Исследования выполнены в рамках Проекта № 06-71-2020-0048 государственного задания № 075-00216-20-05 от 04.06.2020 и при поддержке РФФИ (грант № 20-55-20010).

Литература

1. Rajput, S., Thakur, N.K. Exploration of Gas Hydrates. Springer Berlin Heidelberg. 2011.
2. Shihui, M., Zhen, P., Ping, L., et al. Experimental study on preparation of natural gas hydrate by crystallization // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2017, №19 (1). p. 106–113.
3. Mimachi, H., Takeya, S., Yoneyama, A., et al. Natural gas storage and transportation within gas hydrate of smaller particle: size dependence of self-preservation phenomenon of natural gas hydrate // Chemical Engineering Science. 2014, №118. p. 208–213.
4. Zhang, H., Nailong, L.U., Liang, J.Q., et al. The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, northern South China Sea // Chinese Science Bulletin. 2016, №61 (3). p. 388.



**Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства****2-метилтетрагидрофурана****Ильин Д.Ю.,¹ Дружинина А.И.,¹ Таразанов С.В.²***Аспирант, 3 год обучения*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*²*Всероссийский научно-исследовательский институт нефтепереработки,
Москва, Россия**E-mail: dima-1098@mail.ru*

Переработка растительной биомассы является перспективным способом получения различных органических веществ, в том числе, производных фурана и его гидрированных аналогов, которые находят широкое применение в промышленности.

2-Метилтетрагидрофуран находит широкое применение в органическом синтезе в качестве коммерчески доступного апротонного растворителя (например, в реакциях Гриньяра, Реформатского и др). 2-Метилтетрагидрофуран обладает рядом преимуществ перед другими альтернативными растворителями (тетрагидрофуран, диэтиловый эфир), к тому же, 2-метилтетрагидрофуран стабилен к действию агрессивных сред. Несмотря на широкое применение этого вещества, данных по физико-химическим характеристикам в литературе немного.

В настоящей работе проведено определение термодинамических характеристик 2-метилтетрагидрофурана. Коммерческий образец (более 99 массовых процента) очищен методом ректификации и осушен над CaCl_2 . Чистота полученного образца проконтролирована методами газожидкостной хроматографии (99,95 массовых процента) и фракционного плавления ($99,88 \pm 0,01$ мольных процента). Методом вакуумной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость в области температур 7–350 К, определены характеристики плавления.

Таблица 1. Характеристики плавления 2-метилтетрагидрофурана

$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$\Delta_{\text{пл}} H_m^o, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta_{\text{пл}} S_m^o, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$
$137,2 \pm 0,02$	$6,20 \pm 0,24$	$44,8 \pm 1,6$

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны основные термодинамические функции S_m^o , $\Delta_0^T H_m^o$, $\Delta_0^T G_m^o$, а также энтропия образования при 298,15 К, $\Delta_f S_m^o$.

Таблица 2. Основные термодинамические функции 2-метилтетрагидрофурана при 298,15 К

$[H_m^o(T) - H_m^o(0)], \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_m^o, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	$-[G_m^o(T) - G_m^o(0)], \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
$35,28 \pm 0,19$	$243,5 \pm 2,9$	$37,3 \pm 1,1$

Полученные в работе и имеющиеся в литературе термодинамические характеристики 2-метилтетрагидрофурана сравнены и проанализированы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90121.





**Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе
ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – *o*-ксилол – ди-(2-этилгексил)фосфат тербия**

Каплина М.Д.,¹ Курдакова С.В.²

Студент, 2 курс бакалавриата

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: maria.kaplina@student.msu.ru

Перспективным экстракционным реагентом для разделения близких по физико-химическим свойствам редкоземельных элементов (РЗЭ) является ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) с разбавителем. Процесс экстракции может быть осложнен возникновением третьей фазы, которая представляет собой комплексы – ди-(2-этилгексил)фосфаты лантаноидов ($[\text{Ln}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4)_3]$, LnA_3). Для реализации и оптимизации процесса экстракции в промышленности необходимо построить термодинамическую модель многокомпонентных систем. Для определения параметров такой модели необходимо располагать согласованными экспериментальными данными о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в органической фазе, в том числе исходными данными по растворимости LnA_3 в смешанном разбавителе.

Экспериментальные данные, представленные в литературе, разрознены или представлены не полно. Имеются данные об объёмных свойствах системы ди-(2-этилгексил)фосфат тербия $[\text{Tb}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4)_3]$ – *o*-ксилол – Д2ЭГФК при температуре 298,15 К [1]. Данные о фазовых равновесиях в данной системе в литературе не обнаружены.

В ходе настоящей работы статическим методом измерено давление насыщенного пара растворителя над растворами системы $\text{Tb}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4)_3$ – *o*-ксилол – Д2ЭГФК при 298,15, 303,15 и 308,15 К. Измерения проводились с помощью установки, описанной в работе [2]. Перед началом опытов растворы дегазировали в течение 8 ч. Содержание летучего компонента системы в ходе дегазации изменялось, поэтому конечный состав раствора, уточняли, используя калибровочные графики зависимости плотности раствора от состава. Плотности исследуемых растворов при температуре $298,15 \pm 0,01$ К, получали с использованием вибрационного плотномера с встроенным термостатом. На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны парциальные термодинамические функции *o*-ксилола в системе $\text{Tb}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{PO}_4)_3$ – *o*-ксилол – Д2ЭГФК. Показано, что растворы системы не являются идеальными, коэффициенты активности отличны от единицы.

Определение границы растворимости ди-(2-этилгексил)фосфата тербия в смешанном разбавителе проводили при $298,15 \pm 0,5$ К. Смешивали точные навески LnA_3 , *o*-ксилола и Д2ЭГФК в стеклянных емкостях с плотно закрывающимися крышками, выдерживали до достижения равновесия с постоянным перемешиванием. Концентрацию редкоземельного элемента в полученных равновесных составах находили с использованием многоступенчатой реэкстракции лантаноида в водный раствор с последующим использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-29-24167.

Литература

1. Kurdakova S.V. et al. Volumetric Properties of the D2EHPA-*o*-Xylene-Neodymium (Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium) Di(2-ethylhexyl)phosphate Systems at 298.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2018. Vol. 63, № 10.
2. Kovalenko N.A. The water-18-crown-6 system: Experimental investigation and thermodynamic modeling / N.A. Kovalenko E.A. Pustovgar, I.A. Uspenskaya // J. Chem. Eng. Data. – 2013. – Vol. 58. – № 1. – P. 159–166





Влияние нано/микропримесей, содержащихся в воде и исходных рассолах, на процесс кристаллизации сульфата кальция

Коваленко А.Э.,^{1,2} Ощепков М.С.,^{1,2} Дикарева Ю.М.,² Ткаченко С.В.^{1,2}

Аспирант, 2 год обучения

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

²АО НЦ «Малотоннажная химия», Москва, Россия

E-mail: kovalenko@nc-mtc.ru

Кристаллизация в водном пересыщенном растворе труднорастворимой соли может проходить два пути начальной нуклеации: гомогенный и гетерогенный. Несмотря на то, что гетерогенный сценарий в массе энергетически более выгоден, гомогенный путь широко признан и доминирует в науке о водоподготовке. Результаты наших исследований показывают, что доминирующий механизм образования накипи в водном растворе имеет гетерогенный характер с посторонними твердыми примесями, действующими как центры зародышеобразования [1].

Целью настоящего исследования является выяснение влияния естественных твердых посторонних примесей, содержащихся в дистиллированной и деионизированной воде и исходных рассолах Na_2SO_4 и CaCl_2 , на кинетику кристаллизации гипса с применением комбинации методов счетчика частиц, динамического рассеяния света (ДЛС), ИСП-АЭС и электропроводности.

Анализ данных ИСП-АЭС и счетчика частиц показывает, что твердые примеси в воде и исходных водных растворах неоднородны по химическому составу и размеру. В дистиллированной воде преобладают примеси соединений Ca, Si и Fe/Al. В деионизированной воде обнаружено остаточное содержание ионов Al и Fe. Исходные 0,1 М водные растворы реактивов высокой чистоты Na_2SO_4 и CaCl_2 в деионизированной воде показывают высокое содержание твердых микропримесей размером более 100 нм в 1 мл: 370 000 и 480 000 соответственно. С помощью счетчика частиц и метода ДЛС установлено, что общепринятая методика фильтрации (мембраны 200 нм) водных образцов способна снизить содержание микропримесей (>100 нм) с 10^6 до 10^3 ед./мл, но не влияет на более многочисленную нанодифракцию (<100 нм) для образцов воды и обеспечивает примерно одинаковую эффективность (100-кратное сокращение общей суммы частиц) для растворов солей.

Механизмы зарождения гипса изучали на основе зависимости электропроводности растворов в период индукции, в течение которого электропроводность остается постоянной (затем начинает уменьшаться за счет взаимного связывания ионов кальция и сульфата). Обнаружено, что увеличение фоновой концентрации частиц нано/микропыли существенно уменьшает период индукции при постоянном состоянии насыщения и температуре и, таким образом, увеличивает скорость зарождения кристаллов гипса. Реакция зарождения гипса начинается с быстрого гетерогенного образования четко определенных первичных ядер через сорбцию $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ и $[\text{CaSO}_4]^\circ$ на поверхности частиц нано/микропыли, но не через механизм спонтанной гомогенной кристаллизации.

Таким образом, встречающиеся в исходных растворах нано/микропримеси играют ключевую роль в зарождении малорастворимых солей в водной среде.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. К.И. Попову, д.т.н., доц. И.А. Почиталкиной, а также Российскому научному фонду, проект № 19-79-10220, за финансовую поддержку исследования.

Литература

1. Barite Crystallization in Presence of Novel Fluorescent-tagged Antiscalants, Maxim Oshchepkov, Konstantin Popov, Anastasiya Ryabova, Anatoly Redchuk, Sergei Tkachenko, Julia Dikareva, Elena Koltinova, International Journal of Corrosion and scale inhibition, ISSN 2305-6894, 2019, Vol.8, No.4, pp. 998-1021





Химическое равновесие реакций гидрирования-дегидрирования жидких органических носителей водорода

Коннова М.Е., Вевкин С.П., Востриков С.В.

Аспирант, 4 год обучения

*Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Самара, Россия*

E-mail: mariaknv@gmail.com

Одной из перспективных технологий водородной энергетики на данный момент является хранение водорода с помощью системы жидких органических носителей водорода, поскольку она позволяет использовать существующую инфраструктуру для жидкого топлива и обладает высокой емкостью хранения водорода (способны связывать до 6–7 масс.% H₂). ЛОНС представляют собой ароматические углеводороды, которые связывают водород в ходе каталитической реакции гидрирования-дегидрирования. Примерами пар обедненного водородом и богатого водородом ЛОНС является N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол, толуол/метилциклогексан и дибензилтолуол/пергидродибензилтолуол. Гидрирование представляет собой экзотермическую реакцию, при которой выделяется тепло при температуре 150 °С. Соответственно дегидрирование является эндотермическим, и в зависимости от используемого химического соединения требуются температуры между 270 и 350 °С

Существенным недостатком, ограничивающим развитие данной концепции, является высокая температура, необходимая для высвобождения водорода, т.к. системы жидких органических носителей водорода накапливают водород путем образования ковалентных связей в ходе каталитической реакции гидрирования. Для внедрения ЛОНС в качестве систем хранения и транспортировки водорода, необходимо собрать их физико-химические данные в полностью дегидрированных, полностью гидрированных и частично гидрированных формах. Эти данные также полезны при моделировании, изучении кинетики и механизмов реакций, разработке и проектировании процессов.

В связи с этим нами было проведено исследование химического равновесия реакций гидрирования-дегидрирования в жидкой и газовой фазах в широком диапазоне температур в присутствии Pt и Pd катализатора. Вещество в количестве 2 масс.% растворяли в n-гептане. Эксперимент проводили в автоклаве, снабженного магнитной мешалкой, при варьировании температуры, давления и соотношения водород:сырье. Анализ продуктов реакции осуществляли методом ГХ, идентификацию продуктов превращений выполняли методом ГХМС. Для каждой системы достижение состояния равновесия доказывалось неизменностью состава реакционной массы во времени.

В докладе обобщены результаты исследования химического равновесия для гидрирования-дегидрирования реакций би-, три- и тетрациклических ароматических соединений. Экспериментальные константы химического равновесия реакций гидрирования-дегидрирования послужили основой для расчета энтальпий и изменения энтропий реакций. Также в работе представлены зависимости равновесных составов от температуры, соотношения водород:субстрат и времени контакта. Произведена оценка зависимости селективности и степени конверсии субстратов от условий проведения процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление №220 от 9 апреля 2010 года, грант №14.Z50.31.0038.





Особенности взаимодействия нитрозильных комплексов железа с пеницилламиновыми и N-этилтиомочевинными лигандами с бычьим сывороточным альбумином *in vitro*

Кормухина А.Ю.,¹ Котельников А.И.,^{1,2} Санина Н.А.^{1,2,3}

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Мытищи, Московская обл., Россия

E-mail: alex.kormukhina2015@yandex.ru

В настоящее время существует острая нехватка эффективных лекарственных средств для терапии ряда социально-значимых заболеваний. Возможным решением данной проблемы является применение соединений – экзогенных доноров монооксида азота. Установлено, что нитрозильные комплексы железа (НКЖ) являются стабильной формой существования NO в организме [1]. В Институте проблем химической физики РАН были синтезированы катионные НКЖ: моноядерный с N-этилтиомочевинными лигандами $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_8\text{SFe}(\text{NO})_2\text{Cl}][\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_8\text{S})_2]^+\text{Cl}^-$ (комплекс **1**) [2], а также биядерный с пеницилламиновыми лигандами $[\text{Fe}_2(\text{SC}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (комплекс **2**) [3].

Согласно литературным данным, транспортный белок крови альбумин является одной из основных мишеней действия НКЖ *in vivo* [4]. Поэтому в данной работе было изучено влияние бычьего сывороточного альбумина (BSA) на процессы распада комплекса **1** и комплекса **2** в анаэробных и аэробных условиях *in vitro*.

С помощью метода кинетической УФ-Вид спектроскопии были получены спектры поглощения указанных комплексов в различных условиях. Показано, что в анаэробных и аэробных условиях комплекс **1** взаимодействует с BSA с образованием высокомолекулярного комплекса. Напротив, кислород оказывает существенное влияние на процесс распада комплекса **2**, при этом в присутствии BSA в анаэробных условиях комплекс **2** распадается медленнее. Анализом кинетических кривых, полученных по реакции Грисса, установлено, что комплекс **1** в присутствии альбумина становится более пролонгированным донором NO-групп, а NO-донорная активность комплекса **2** не меняется при добавлении белка. Также методом флуоресцентной спектроскопии было проанализировано связывание НКЖ с BSA. Для количественной оценки тушения собственной (триптофановой) флуоресценции белка определены константы Штерна-Фольмера.

На основании полученных данных был сделан вывод, что характер взаимодействия комплексов с белком различен.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00316) и по теме Государственного задания, № гос. регистрации № AAAA-A19-119071890015-6.

Литература

1. Vanin, A.F. Endothelium-derived relaxing factor is a nitrosyl iron complex with thiol ligands, FEBS Letters. 1991, p.1–3.
2. Sanina, N.A., Shmatko, N.Yu., Korchagin, D.V. et.al. A new member of the cationic dinitrosyl iron complexes family incorporating N-ethylthiourea is effective against human HeLa and MCF-7 tumor cell lines, Journal of Coordination Chemistry, 2016, 69, p.812–825.
3. N.A. Sanina, K.A. Lysenko, O.S. Zhukova, T.N. Rudneva, N.S. Emel'janova, S.M. Aldoshin, Water-soluble binuclear cation nitrosyl iron complexes with natural aliphatic thiols possessing cytotoxic, apoptotic and no-donor activity, RU Pat. 2441873 C2, 2012.
4. Shumaev, K.B., Kosmachevskaya, O.V., Timoshin, A.A. et.al. Dinitrosyl Iron Complexes Bind with Hemoglobin as Markers of Oxidative Stress, Methods in Enzymology. 2008, p. 445–461.





Коэффициенты распределения кверцетина в водно-диметилсульфоксидных растворителях в присутствии гидроксипропил-β-циклодекстрина

Кушнир Р.А., Алистер Д.А.

Студент, 1 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

E-mail: kushnir.chem@gmail.com

Флавоноид кверцетин (3,3',4',5,7-пентагидроксифлавоон, QCT) проявляет противовоспалительное, антиоксидантное, противомикробное и противоопухолевое действие. Как и большинство новых биологически активных соединений, имеет низкую растворимость в воде. В решении данной проблемы актуально применение циклодекстринов (CD). Благодаря своему строению, CD способны к образованию комплексов включения с различными органическими субстратами, эффективно переводя их в солюбилизированное состояние [2]. Добавление неводного соразтворителя, снижающего вероятность окислительной деструкции кверцетина, позволяет получить фармкомпозиции с новыми термодинамическими свойствами, что связано с изменением сольватного состояния фармакологически активного вещества.

В работе изучено влияние растворителя вода-диметилсульфоксид (H₂O–DMSO) на сольватацию кверцетина в присутствии гидроксипропил-β-циклодекстрина (HPβCD). Коэффициенты распределения QCT в воде и ее смесях с DMSO в присутствии HPβCD и без HPβCD определены методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами: водного или водно-диметилсульфоксидного раствора и н-гексана. Этот метод представляется одним из наиболее универсальных экспериментальных методов определения энергии Гиббса переноса молекул различных классов, который позволяет оценить изменения в их сольватном состоянии при переходе от индивидуального растворителя к бинарному. Определение равновесной концентрации кверцетина в водно-органическом слое проводили с использованием градуировочного графика зависимости оптической плотности раствора от концентрации QCT. Оптическую плотность определяли на УФ-спектрофотометре SPECORD M400. Расчет коэффициентов распределения QCT между несмешивающимися фазами вели по уравнениям: $K_1 = [\text{QCT}]^{\text{Hex}}/[\text{QCT}]^{\text{H}_2\text{O}}$, $K_2 = [\text{QCT}]^{\text{Hex}}/[\text{QCT}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}$, где K_1 и K_2 – коэффициенты распределения QCT в системах н-гексан – вода и н-гексан – водно-диметилсульфоксидные растворители; $[\text{QCT}]^{\text{Hex}}$, $[\text{QCT}]^{\text{H}_2\text{O}}$, $[\text{QCT}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}$ – равновесные концентрации QCT (моль/л) в н-гексане, в воде и в растворителях H₂O-DMSO с различным содержанием DMSO. Получены следующие значения: $K_1 = 0,11$; $K_2 = 0,18$; 0,02; 0,01 при 0,0, 0,1, 0,2 и 0,3 мольных долей DMSO соответственно. При переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным растворителям наблюдается снижение коэффициента распределения QCT как в отсутствие HPβCD [1], так и в присутствии макроцикла. Однако в отсутствие HPβCD коэффициент распределения QCT примерно в 3 раза выше, чем в присутствии солюбилизатора, что связано с образованием молекулярного комплекса кверцетина с HPβCD [3].

Литература

1. Куранова, Н.Н., Кабиров Д.Н., Кашина О.В. и др. Термодинамика сольватации кверцетина в растворителе вода-диметилсульфоксид // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020, Т. 63(10). с. 23-29.
2. Li, S., Liang N., Yan P. et al. Inclusion complex based on N-acetyl-L-cysteine and arginine modified hydroxypropyl-β-cyclodextrin for oral insulin delivery // Carbohydrate Polymers. 2021, V. 252. 117202. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117202.
3. Pham, T.L., Usacheva T.R., Kuz'mina I.A. et al. Effect of cyclodextrin types and reagents solvation on the stability of complexes between β-cyclodextrins and rutin in water-ethanol solvents // Journal of Molecular Liquids. 2020, V. 318. 114308. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114308.





Влияние тиогликолевой кислоты и тиомочевины на процессы самоочищения водных систем

Лис А.С.,¹ Гладки В.И.,¹ Дука, Г.Г.²

Стажёр-исследователь

¹Молдавский государственный университет,
факультет химии и химической технологии, Кишинев, Республика Молдова

²Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

E-mail: angelalis85@yahoo.com

Тиогликолевая кислота (TGA) и тиомочевина (TU) – чужеродные вещества для природных водных ресурсов. Они попадают в поверхностные воды вместе со сточными, поскольку TGA широко используется в качестве ингибитора коррозии в нефтяной промышленности, в косметике, при обработке кожи и т. д., а TU – при синтезе различных веществ, в производстве удобрений и инсектицидов, красок и т. д. Исходя из восстановительного характера этих соединений, важно изучить их влияние на процессы самоочищения природных вод. Целью данного исследования было определение влияния указанных тиолов на процессы самоочищения воды на модельных системах, состав которых максимально приближен к составу природных вод.

Для исследования был выбран кинетический метод определения интенсивности радикальных процессов, который подразумевает расчет ингибиторной способности вод к самоочищению [1]. Данный метод заключается в использовании “ловушки” для свободных радикалов – красителя пара-нитрозо-диметиланилин (ПНДМА), который обесцвечивается в результате взаимодействия с радикалами ОН. В качестве источника излучения использовался симулятор солнечного света, модель *Oriel 9119X*, оснащенный 3 фильтрами, который имитирует солнечный свет при разных погодных условиях.

В результате исследований было установлено, что значения ингибиторной способности водной среды в присутствии TGA находятся в диапазоне 10^5 с^{-1} , что характерно для умеренно загрязненных вод, а значения концентраций радикалов ОН – в диапазоне 10^{-16} М . В результате анализа экспериментальных результатов было установлено, что TGA является одним из веществ, которое под воздействием солнечного света обладает способностью эффективно генерировать дополнительные количества ОН радикалов, повышая тем самым способность воды к самоочищению. В присутствии TGA и ионов Fe(III) и, существенней, ионов Cu(II), ингибиторная способность вод снижается, а концентрация радикалов ОН увеличивается, что доказывает способность переходных металлов катализировать процесс фоторазложения H_2O_2 с генерацией ОН радикалов.

Сравнивая значения ингибиторной способности и концентраций ОН радикалов в этих системах при различных условиях облучения, было установлено, что указанные параметры напрямую зависят от диапазона излучения и интенсивности солнечной радиации, которая в природных водах зависит от различных физических факторов (погодные условия, время года и т.д.).

В отличие от TGA ингибиторная способность водной среды в присутствии TU имеет порядок 10^6 с^{-1} , что соответствует загрязненным водам. Таким образом, присутствие TU в водных системах будет способствовать уменьшению интенсивности радикальных процессов самоочищения. Более того, TU не только взаимодействует с радикалами ОН, уменьшая их концентрацию, но также выводит ионы переходных металлов из гидрохимического цикла в результате образования с ними комплексных соединений разной растворимости.

Результаты получены в рамках проекта 20.80009.5007.27 Физико-химические механизмы окислительно-восстановительных процессов с переносом электрона в жизненно важных, технологических и экологических системах.

Литература

1. Дука Г.Г., Гладки В.И., Горячева Н.В. Практические работы по химии природных вод. Кишинев: Изд.-полигр. центр Молд. гос. ун-та, 2007. - 107 с. (на румынском).



**2-метил-хинолин как перспективный жидкий органический носитель водорода.****Исследование термодинамики гидрирования–дегидрирования****Лучкова А.В.***Студент, 1 курс магистратуры**Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Самара, Россия**E-mail: a-luchkova@list.ru*

Из-за доступности, относительно невысокой температуры гидрирования и высокой гравиметрической емкости хранения водорода (7,0 масс.%) 2-метилхинолин может рассматриваться как кандидат для ЛОНС. Было изучено термодинамическое равновесие реакций гидрирования – дегидрирования, были определены параметры, при которых конверсия 2-метилхинолина в пергидро-2-метилхинолин составляет около 97 масс.% (на палладиевом катализаторе достигается при начальном давлении водорода 34 атм и 453 К).

Эксперименты по гидрированию/дегидрированию 2-метилхинолина и пергидро-2-метилхинолина проводили в автоклаве R201 (Корея, сплав Hastelloy C-276) объемом 300 мл. В эксперименте около 2 процентов по массе реагента растворяли в н-гептане. В автоклав загружали известное количество раствора. Перед экспериментом автоклав герметизировали и промывали водородом. Для изменения соотношения реагент:водород из реактора откачивали воздух и создавали давление водорода до выбранного начального давления. Каталитическое гидрирование/дегидрирование 2-метилхинолина и пергидро-2-метилхинолина проводили на катализаторах Pt и Pd, нанесенных на кремнезем, в интервале температур от 423 до 598 К, в интервале давлений от 4,7 до 67,4 атм и молярном соотношении H_2 :реагент от 0,33 до 19,2. Отбор проб из реактора продолжали до тех пор, пока не переставали наблюдать дальнейшее изменение составов. Достижение истинного химического равновесия происходило в различных сериях испытаний с широким изменением молярного отношения H_2 :реагент и количества катализатора в реакционной смеси.

Идентификацию реакционной смеси проводили методом ГХМС на газовом хроматографе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, оборудованном капиллярной колонкой Zebtron ZB-1 100 м × 0,25 мм × 0,50 мкм (100 % диметилполисилоксан). Реакционные смеси анализировали методом газовой хроматографии. Использовали капиллярную колонку Zebtron ZB-35 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм (35 % фенила и 65 % диметилполисилоксана). Образцы, взятые из реактора во время уравнивания, отфильтровывали от катализатора и вводили непосредственно для определения состава реакционной смеси.

На рис. 1 дана информация по изменению состава компонентов от времени контакта при 453 К и исходном давлении водорода 34 атм.

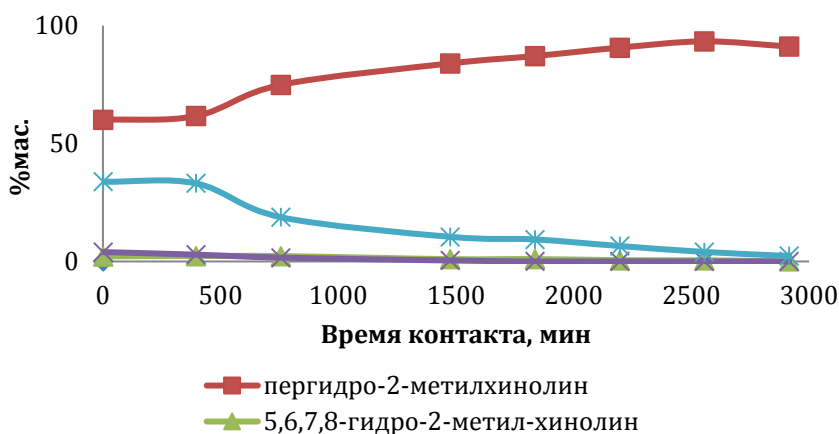


Рисунок 1. Изменение состава компонентов от времени контакта при 453 К и исходном давлении водорода 34 атм



**Кинетика озонированного окисления нуклеиновых оснований в водных растворах****Максютова А.А.**

Аспирант, 4 год обучения

Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: ajm-ajms@mail.ru

Общеизвестно, что нуклеиновые основания являются одними из главных строительных блоков нуклеиновых кислот. Нарушение целостности структур нуклеиновых оснований ведет к различным формам тяжелых наследственных заболеваний. В настоящее время проводятся исследования в разных областях науки по выявлению вероятных механизмов разрушения цепей нуклеиновых кислот, в том числе окислителями, и поиску путей их предотвращения. В качестве модельных реакций используются чаще других реакции окисления нуклеиновых оснований. Следует отметить, что среди окислителей мягкого действия должным образом не представлен озон (имеются единичные работы [1, 2]), который приобрел сегодня широкую популярность в общей терапии болезней. Изучение реакционной способности озона по отношению к нуклеиновым основаниям является важным и актуальным.

На первом этапе исследований были определены коэффициенты экстинкции водных растворов четырех нуклеиновых оснований (НО): аденина, тимина, урацила и цитозина. Обнаружено, что линейные зависимости между значениями оптических плотностей НО и их концентрациями четко выполняются до концентраций $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. По тангенсам углов наклона этих зависимостей были вычислены коэффициенты экстинкции для применения их в дальнейших расчетах. При равенстве начальных концентраций реагентов ($[\text{НО}]_0 = [\text{O}_3]_0 = C_0$) изучена кинетика озонированного окисления нуклеиновых оснований в водных растворах. Установлено, что кинетические кривые расходования исходных реагентов хорошо линеаризируются в координатах уравнения второго порядка. Из опытов на барботажной установке следует, что на 1 моль нуклеинового основания приходится 1 моль озона. Таким образом, реакция озонированного окисления НО в водных растворах подчиняется следующему кинетическому закону:

$$V = -dC/dt = k [\text{НО}][\text{O}_3].$$

В интервале 285–309 К изучена температурная зависимость констант скоростей k второго порядка реакции реакций O_3 с НО. Обработка результатов изучения температурных зависимостей k позволила получить значения параметров уравнения Аррениуса для исследуемых реакций:

Нуклеиновые основания	Аденин	Тимин	Урацил	Цитозин
$\lg A$ (л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹)	$11,7 \pm 0,9$	$5,1 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,7$	$10,3 \pm 0,6$
E , кДж/моль	$59,3 \pm 4,7$	$23,2 \pm 2,8$	$30,3 \pm 4,2$	$50,3 \pm 3,1$

На завершающем этапе обнаружено, что реакции озонированного окисления нуклеиновых оснований сопровождаются хемилюминесценцией. Дальнейшие исследования будут направлены на её изучение.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-20073).

Литература

- Максютова А.А., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Кинетика окисления урацила и его производных озоном в водных растворах // Журнал физической химии. 2019, Т. 93, № 9, с. 1322-1327.
- Максютова А.А., Моисеева Е.Д., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. Кинетика и активационные параметры реакций озона с 5-фторурацилом и 5-гидрокси-6-метилурацилом // Вестник Башкирского университета. 2020, Т. 25, № 2, с. 302-307.





**Изучение процессов аксиальной координации и молекулярного распознавания
биомолекул цинковыми комплексами водорастворимых
тетрасульфифенилпорфиринов**

Макишанова А.О.,^{1,2} Куликова О.М.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

E-mail: annmakshanova@yandex.ru

Одним из популярных направлений исследования в современной химии является изучение биологически активных веществ и веществ, обладающих лечебными свойствами.

Строение биоактивных молекул предполагает их чувствительность к слабым нековалентным взаимодействиям и предусматривает способность образовывать супрамолекулярные структуры по принципу комплементарности. Интересными объектами для построения таких структур являются также и порфириновые молекулы. Порфирины с инвертированной порфириновой платформой вызывают повышенный интерес вследствие своих уникальных физико-химических свойств, таких как способность асимметричной структуры к NH-таутомеризму, способность внешнего атома азота к связыванию молекул и ионов, способность образовывать мультивалентные, внешние и внутренние металокомплексы, значительный красный сдвиг в спектрах поглощения и испускания (попадающий в область терапевтического окна ФДТ) по сравнению с обычными порфиринами. Данная работа посвящена исследованию взаимодействий водорастворимых металлокомплексов инвертированных порфиринов с биологически значимыми лигандами. В работе показано влияние pH раствора на спектральный отклик комплексов цинка с 5,10,15,20-тетракис(4'-сульфонатофенил)-2-аза-21-карбапорфирином и 2-N-метил-5,10,15,20-тетракис(4'-сульфонатофенил)-2-аза-21-карбапорфирином. В отличие от собственно порфиринов, у инвертированных порфиринов только три из четырех атомов азота находятся внутри порфиринового кольца, таким образом, цинк в таких структурах связан с макроциклом слабее. Цинковые комплексы тетрасульфифенилпорфирина достаточно стабильны в широком диапазоне pH, в то время как спектральный отклик цинковых комплексов инвертированных тетрасульфифенилпорфиринов наблюдается уже при незначительном понижении pH растворов до нейтральных и слабокислых значений. Методами спектрофотометрического и флуориметрического титрования с контролем pH выполнено сравнительное исследование равновесий образования молекулярных комплексов полученных порфиринов цинка с кордиамином, пиридоксином, тиамином, тиаминпирофосфатом при 25 °C в фосфатном буферном растворе с pH 7,4, определены константы образования соответствующих аксиальных комплексов. Анализ спектральных изменений поглощения и флуоресценции порфириновых молекул с контролем pH раствора при титровании растворами кордиамина, пиридоксина, тиамина, тиаминпирофосфата позволил определить характеристики взаимодействия данных соединений и сравнить с полученными ранее для водорастворимых катионных и анионных порфиринов с обычной неинвертированной платформой.





Термическая стабильность бициклооктогена по результатам термоаналитических экспериментов и квантовохимических расчетов

Мельников И.Н.

Аспирант, 2 год обучения

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: igor.n.melnikov@ya.ru

Понимание природы термической стабильности энергетических материалов имеет большое значение для безопасного использования и установления взаимосвязи между структурой и реакционной способностью соединений. Бициклооктоген (цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол, ВСНМХ) – перспективное энергетическое соединение из класса вторичных нитраминонов. Механизм и кинетика термического разложения ВСНМХ в газовой и конденсированной фазах исследованы теоретически и экспериментально [1-3]. Сообщаемые значения энергии активации разложения лежат в широком интервале $E_a = 163\text{--}229$ кДж/моль, а сведения о первичной реакции в механизме термического распада ВСНМХ противоречивы.

Цель данной работы состояла в определении механизма и достоверных кинетических параметров термического разложения ВСНМХ.

Термический распад ВСНМХ в 1 масс.% растворе дибутилфталата изучался методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скоростях нагрева 2–40 К/мин. Анализ данных ДСК, выполненный методами формальной кинетики, показывает, что разложение в разбавленном растворе имеет автокаталитический характер и описывается кинетической схемой с двумя параллельными реакциями: реакцией первого порядка и автокатализом первого порядка. Значения аррениусовских параметров некаталитической стадии составляют $E_a = 168,7 \pm 1,4$ кДж/моль, $\log(A, \text{с}^{-1}) = 15,7 \pm 0,2$ и в пределах погрешности согласуются с данными изотермического распада ВСНМХ [1].

Для получения более полной информации о механизме разложения термоаналитические данные были дополнены квантовохимическими расчетами. Механизм разложения ВСНМХ исследовался с помощью новой модификации метода связанных кластеров DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, позволяющей с высокой точностью определять энергетические барьеры реакций (~4 кДж/моль) при разумных затратах вычислительных ресурсов [4]. В ходе моделирования рассмотрена серия первичных каналов: радикальный – разрыв N-NO₂ связи, и ряд молекулярных – отщепление HONO и реакции изомеризации с участием нитроаминовых фрагментов. Среди изученных первичных каналов разложения в газовой фазе доминирует радикальный разрыв связи N-NO₂ с барьером 169 кДж/моль, ближайшей реакцией к которому является отщепление HONO с $E_a = 186$ кДж/моль. Учет влияния среды в рамках модели РСМ [5,6] с модельными растворителями бензолом и о-дихлорбензолом показывает, что механизм распада при переходе от газовой фазы к раствору сохраняется.

Таким образом, совпадение экспериментального и расчетного значения энергии активации позволяет предположить, что радикальный разрыв N-NO₂ является первичной реакцией в механизме разложения ВСНМХ в растворе.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-73-20217).

Литература

1. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М. // ЖОХ, 2006, 76 (12), 2063.
2. Ye C., An Q., Goddard W.A. et al. // J. Phys. Chem. C, 2015, 119, p. 2290–2295.
3. Elbeih, A., Abd-Elghany, M., Klapötke, T. M. // PEP, 2017, 42 (5), p.468–476.
4. Neese, F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018, 8 (1).
5. Cancès, E., Mennucci, B., Tomasi, J. // J. Chem.Phys. 1997, 107, p. 3032–3041.
6. Mennucci, B., Tomasi, J. // J. Chem. Phys. 1997, 106, p. 5151–5158.



Антиокислительные свойства тритерпеноидов**Мигранова В.А., Алекторов Е.А., Шарипова Г.М., Сафарова И.В.***Студент, 5 курс специалитета**Бакирский государственный университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия**E-mail: migranova2@yandex.ru*

В настоящей работе исследованы кинетические закономерности и механизм действия в качестве ингибиторов радикально-цепного окисления органических соединений двух представителей тритерпеноидов ряда лупана. Антиокислительную активность (АОА) тритерпеноидов в составе окисляющегося в иницированном режиме 1,4-диоксана изучали на примере двух соединений: азепанобетулин (L1) и метил-3-(гидроксиимино)луп-20(29)-ен-28-оат (L2). Ингибирующее действие L1 и L2 изучали по влиянию их добавок на скорость поглощения кислорода в окисляющемся в иницированном режиме 1,4-диоксане с помощью чувствительной манометрической установки при стандартных условиях – скорости иницирования $V_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ М/с и температуре $T = 348$ К. Оказалось, что введение азепанобетулина и метил-3-(гидроксиимино)луп-20(29)-ен-28-оата в окисляющийся 1,4-диоксан приводят к появлению периодов индукции на кинетических кривых поглощении кислорода, что свидетельствует об антиокислительном действии изучаемых соединений. Появление «жестких» периодов индукции, когда поглощение кислорода не наблюдается даже при минорных концентрациях вводимых добавок антиоксидантов, свидетельствует о том, что обрыв цепи окисления происходит преимущественно на пероксильных радикалах субстрата окисления.

Для получения дополнительных сведений о механизме изучаемой реакции были использованы экспериментальные результаты, согласно которым с увеличением начальной концентрации антиоксидантов, вводимых в окисляющийся субстрат, период индукции возрастает линейно (рис. 1), что позволяет определить стехиометрический коэффициент ингибирования f , связанный с количеством пероксильных радикалов, которые гибнут на одной молекуле ингибитора, следующим уравнением:

$$\tau = f \times [\text{InH}] / V_i \quad (1)$$

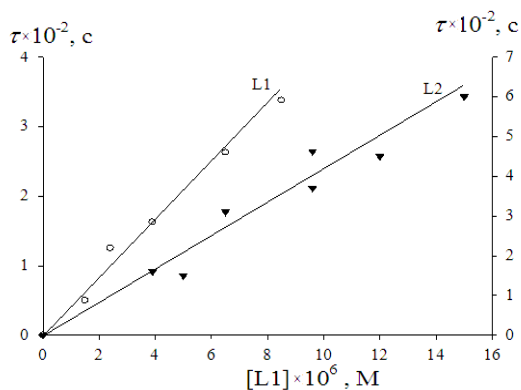
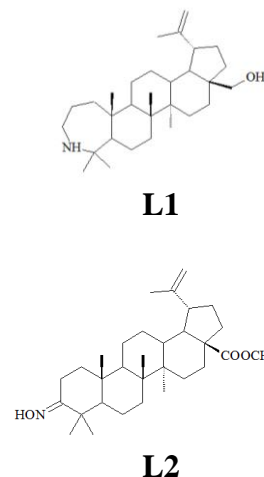


Рис. 1. Зависимости периода индукции от введенных начальных концентрации L1 и L2, $V_i = 2,4 \cdot 10^{-7}$ М/с, 348 К



На основании обработки экспериментальных результатов в координатах уравнения (1) определены значения стехиометрического коэффициента ингибирования для L1 и L2, которые оказались равными $f = (8,0 \pm 0,1)$ ($R = 0,98$). Этот факт можно объяснить допущением, что в течение периода индукции, наряду с расходом исходного антиоксиданта, происходит его регенерация в акте обрыва цепи, как известно, например, для реакции окисления вторичных спиртов, ингибированного ароматическими аминами. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-20073.



Процесс заваривания кофе на микроуровне. Химическая визуализация при помощи ИК-Фурье спектроскопии с матричным детектированием

Милованов Е.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
физический факультет, Новосибирск, Россия

E-mail: milovanov_2013@mail.ru

Кофейный напиток имеет высокую популярность во всем мире и давние традиции у многих народов. Множество работ посвящено условиям выращивания кофейных деревьев [1], процессу обработки, обжарки и хранения бобов [2], влиянию кофе и его производных на человека [3]. Часть исследований связана с процессом экстракции кофеина, различных кислот и аминокислотных веществ [4] из частей кофейного дерева для дальнейшего применения, например, в лекарственных препаратах. Одним из уникальных способов экстракции кофеина и ароматических масел как из зеленых, так и из обжаренных кофейных бобов является использование сверхкритического CO_2 [5].

Однако непосредственно процесс приготовления кофейного напитка практически всегда оказывается за рамками исследований. Условия и техника заваривания чаще сравниваются косвенно – по вкусовым ощущениям уже готового продукта. Нам представляется интересным и важным исследовать физико-химические процессы, протекающие на микроуровне при контакте молотого кофе и экстрагента – воды или сверхкритического CO_2 . Визуализация диффузии веществ из твердых зерен в жидкую фазу на ранних стадиях может дать ценную информацию о механизме процесса.

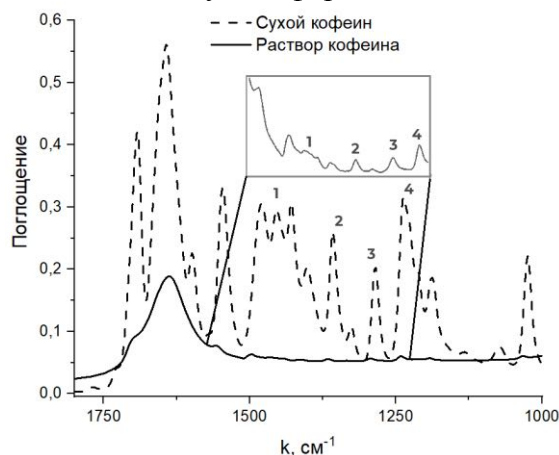


Рисунок 1. ИК-спектры сухого кристаллического кофеина и его водного раствора

В данной работе методом ИК-Фурье в режиме НПВО с применением матричного детектирования в режиме *in situ* исследован процесс экстракции из кофейных зерен в воде и сверхкритическом CO_2 в диапазоне температур 20–98 °С. Изучен химический состав экстрагируемых веществ, произведен анализ кинетических условий экстракции.

Литература

1. Roberts E. H. The influence of storage conditions on seed viability //Genetic Resources of Mediterranean Pasture and Forage Legumes. – Springer, Dordrecht, 1999. С. 132-140.
2. Sivetz M. Method for keeping roast coffee bean freshness: пат. 6514552 США. 2003.
3. Acheson K. J. et al. Caffeine and coffee: their influence on metabolic rate and substrate utilization in normal weight and obese individuals //The American journal of clinical nutrition. 1980. Т. 33. №. 5. С. 989-997.
4. Manzoor S., Rossi A. V., Buffon R. A new synthetic route to molecularly imprinted ORMOSIL: Characterization and evaluation //Separation Science and Technology. 2018. – Т. 53. №. 6. С. 877-886.
5. Oliveira A. L. et al. Sensory and Yield Response Surface Analysis of Supercritical CO_2 //J. Food Sci. – 2007. Т. 38. №. 7. С. 38-42.





**Моделирование фазовых равновесий жидкость – жидкость
в многокомпонентных системах кислота – спирт – эфир – вода**

Мисиков Г.Х., Тойкка М.А., Самаров А.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: st062450@student.spbu.ru

Фазовые равновесия являются основой многих методов разделения, очистки и анализа состава смесей и находят широкое применение в различных областях науки и промышленности. Особенно интересны многокомпонентные реакционные системы, так как они представляют собой модели технологических цепочек производства различных промышленно значимых веществ. В частности, равновесия жидкость – жидкость в системах типа карбоновая кислота – спирт – сложный эфир – вода представляют собой перспективный объект исследования, так как многие промышленно важные сложные эфиры получают путём проведения реакции этерификации: информация о составах сосуществующих фаз позволяет подобрать наиболее оптимальные условия проведения реакции с точки зрения ресурсо- и энергозатрат.

В рамках работы проведено исследование фазовых равновесий жидкость – жидкость в четверной системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода при политермических условиях (20–50 °С). Полученные данные были сопоставлены с результатами, представленными в литературе по данной системе [1]. Проведен также сравнительный анализ составов жидких фаз для смесей подобного типа [2-4].

Вместе с тем моделирование фазовых равновесий в многокомпонентных системах сегодня является перспективной областью исследований наряду с экспериментальным изучением. В работе проведено сравнение применимости популярных моделей NRTL, UNIFAC, UNIQUAC к системам типа кислота – спирт – эфир – вода. Также сделана попытка применить для этих целей метод искусственных нейронных сетей, привлекающий в последнее время большой интерес в приложении к различным областям физики и химии [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10007) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-03-00375). Авторы благодарят проф. А.М. Тойкка (Санкт-Петербургский государственный университет) и А.В. Петрова (Санкт-Петербургский государственный университет) за помощь в применении метода искусственных нейронных сетей к равновесиям жидкость-жидкость.

Литература

1. Maria Toikka, Victoria Vernadskaya, Artemiy Samarov. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for quaternary system acetic acid – n-amyl alcohol – n-amyl acetate – water at 303.15 K and atmospheric pressure, Fluid Phase Equilibria. Vol. 471 (2018) P. 68-73.
2. Maya Trofimova, Maria Toikka, Alexander Toikka. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water at 293.15 K, Fluid Phase Equilibria. Vol. 313 (2012) P. 46-51.
3. Maria Toikka, Artemiy Samarov, Alexander Toikka. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid – n-propanol – n-propyl acetate – water at 293.15 K, Fluid Phase Equilibria. Vol. 375 (2014) P. 66-72.
4. Artemiy Samarov, Maria Toikka, Alexander Toikka. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid – n-butanol – n-butyl acetate – water at 308.15 K, Fluid Phase Equilibria. Vol. 385 (2015) P. 129-133.
5. H.E. Reynel-Avila, A. Bonilla-Petriciolet, J.C. Tapia-Picazo. An artificial neural network-based NRTL model for simulating liquid-liquid equilibria of systems present in biofuels production, Fluid Phase Equilibria. Vol. 483 (2019) P. 153-164.



Сольватационно-индуцированные изменения реакционной способности трифункционального арилцианата в процессе термической полимеризации

Николаев И.А.

Аспирант, 3 год обучения

Казанский федеральный университет,

химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: ilkamoe1995@yandex.ru

Полимеры на основе цианатных эфиров (арилцианатов) имеют большое значение для аэрокосмической области и электроники [1]. Практическая значимость арилцианатов обуславливает значительный интерес к фундаментальным вопросам их полимеризации. Важным фундаментальным вопросом остаётся изучение влияния различных факторов (например, межмолекулярных взаимодействий, концентрации функциональных групп) на реакционную способность арилцианатов. Ранее нашей научной группой впервые была изучена твердофазная полимеризация арилцианата на основе *n*-трет-бутилкаликс[6]арена [2]. Было показано, что ограничение подвижности реагирующих молекул приводит к существенному понижению реакционной способности, а также изменению механизма полимеризации.

В данном исследовании мы изучили влияние высококипящего растворителя на кинетику термически-стимулируемой полимеризации трифункционального арилцианата. В рамках исследования было проведено сравнение кинетики жидкофазной полимеризации 1,1,1-трис(4-цианатофенил)этана в расплаве и в растворе дифенилсульфона. Было продемонстрировано, что уменьшение реакционной способности арилцианата в растворе (Рис. 1А) обусловлено не только уменьшением концентрации функциональных групп и изменением предэкспоненциального множителя вследствие этого, но и увеличением энергии активации процесса (Рис. 1В). Причиной увеличения энергии активации выступила сольватация исходного арилцианата.

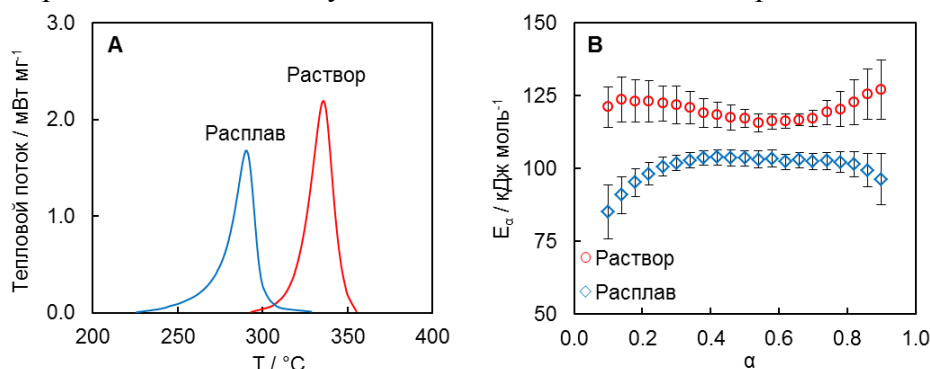


Рис. 1. А ДСК-кривые полимеризации исследуемого арилцианата в расплаве и растворе при 4 К/мин; В Зависимости энергии активации от конверсии для полимеризации в расплаве и растворе

Таким образом, впервые было подробно изучено влияние высококипящего растворителя на кинетику полимеризации арилцианатов на примере полимеризации 1,1,1-трис(4-цианатофенил)этана. Основным фактором, влияющим на реакционную способность арилцианата в растворе, выступила сольватация.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10148).

Литература

1. Hamerton I. [Ed.]. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Springer Science & Business Media. 1994.
2. Galukhin A., Nikolaev I., Nosov R., Vyazovkin S. Solid-state polymerization of a novel cyanate ester based on 4-*tert*-butylcalix[6]arene // Polymer Chemistry. 2020. V.11. P. 4115-4123.

**Изучение фазовых равновесий в тройных системах****CH₃NH₃I–PbI₂–DMF, CH₃NH₃I–PbI₂–DMSO****Ординарцев А.А., Петров А.А.***Студент, 3 курс бакалавриата**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: ordinartsev2000@yandex.ru*

Гибридные органо-неорганические перовскиты состава ABX₃ (A = CH₃NH₃⁺, CH(NH₂)₂⁺; B = Pb²⁺, Sn²⁺; X = I⁻, Br⁻, Cl⁻) обладают уникальным набором оптоэлектронных свойств, благодаря которому возможно создание на их основе солнечных элементов нового типа с рекордными значениями КПД = 23,5 % [1].

На данный момент наиболее распространённым методом получения плёнок перовскита MAPbI₃ (MA = CH₃NH₃⁺) для создания высокоэффективных солнечных элементов является кристаллизация из диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФА). Однако при формировании плёнки из растворов MAPbI₃ в ДМСО и ДМФА образованию целевой фазы предшествует кристаллизация сольватов различного состава, которая может приводить к ухудшению свойств получаемых материалов [2].

Несмотря на высокий научный интерес к процессу кристаллизации перовскита из данных растворителей, в литературе до сих пор не было проведено систематическое исследование фазовых равновесий, наблюдаемых в системах MAI–PbI₂–DMF и MAI–PbI₂–DMSO.

В данной работе нами были исследованы фазовые равновесия, наблюдаемые в тройных системах MAI–PbI₂–DMF и MAI–PbI₂–DMSO. Определена растворимость PbI₂/MAI в зависимости от соотношения компонентов при различных температурах. Составы равновесных твёрдых фаз при комнатной температуре были определены методом РФА. Из полученных данных о фазовых равновесиях в рассмотренных системах построены изотермические сечения при 30 °С соответствующих трёхкомпонентных фазовых диаграмм, а также кривые растворимости в зависимости от соотношения компонентов MAI/PbI₂.

Установлено, что в системе MAI–PbI₂–DMF наблюдается 8 фаз, из которых 5 могут находиться в равновесии с раствором при комнатной температуре, при этом образование неизвестных ранее фаз в данной системе не наблюдается. В системе MAI–PbI₂–DMSO наблюдается 9 фаз, из которых 3 могут находиться в равновесии с раствором при комнатной температуре, при этом впервые была обнаружена и выделена фаза состава MAI·xDMSO, структура, состав и свойства которой на данный момент устанавливаются.

Таким образом в данной работе было проведено систематическое исследование фазовых равновесий в системах MAI–PbI₂–DMF и MAI–PbI₂–DMSO, построены изотермические сечения соответствующих трёхкомпонентных фазовых диаграмм, получен неизвестный ранее сольват состава MAI·xDMSO.

Литература

1. Minjin Kim, Methylammonium chloride induces intermediate phase stabilization for efficient perovskite solar cells // *Joule*. 2019, vol. 3, №. 9. p. 2179-2192.
2. Andrey A. Petrov, Crystal structure of DMF-intermediate phases uncovers the link between CH₃NH₃PbI₃ morphology and precursor stoichiometry // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, №. 38, p. 20739-20743.



Изоцианураты изофорондиизоцианата (ОИЦ-ИФДИ) и 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА): исследование кинетики реакций с использованием ИК-спектроскопии

Панин Е.О.

Студент, 2 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: Panin.EO@yandex.ru

Изоцианураты – продукты реакции циклотримеризации (ЦТ) изоцианатов (схема 1), широко используются в полимерной промышленности с целью улучшения физических свойств полиуретанов, в частности, водных полиуретановых дисперсий и покрывных материалов на их основе.

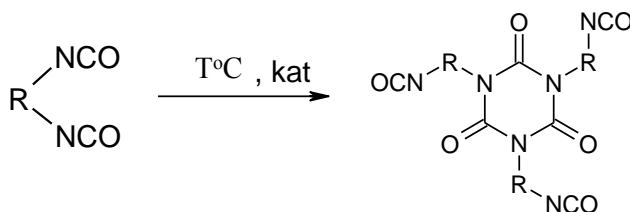


Схема 1

Целью данной работы является исследование кинетики реакций изоциануратов изофорондиизоцианата (ОИЦ-ИФДИ) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (2-ГЭМА) методом ИК-спектроскопии (схема 2).

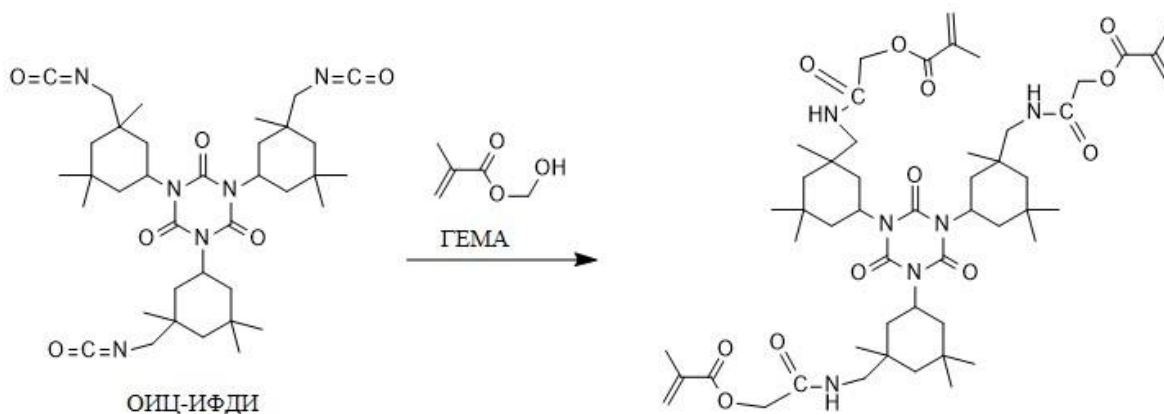


Схема 2

В связи с этим, нами были синтезированы и охарактеризованы изоцианураты ИФДИ с различной конверсией NCO-групп. Кинетика синтезированных ОИЦ-ИФДИ с ГЭМА изучалась методом ИКС на FT-IR спектрометре ALPHA (BRUKER). Реакции уретанообразования проводили в сухих, продутых аргоном колбах в среде ацетона при $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и стехиометрическом соотношении $[\text{NCO}] = [\text{OH}] \sim 0.5\text{ г-экв/л}$. Через определенные промежутки времени после начала реакции отбирали пробы, которые регистрировали на ИК-спектрометре в кюветах постоянной толщины.

Определены кинетические параметры исследованных реакции как в присутствии катализатора уретанообразования, так и в его отсутствие.

Полученные кинетические данные позволят эффективно управлять процессами синтеза водных полиуретановых дисперсий на основе ОИЦ-ИФДИ и ГЭМА.



Исследование влияния гетерогенных катализаторов на процесс синтеза метиллактата

Полетыкина Е.Я., Зиновьев А.Л.

Студент, 1 курс магистратуры

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия*

E-mail: e.y.poletykina@gmail.com

Эфиры органических кислот широко используются в различных отраслях нефтехимической и медицинской промышленности, в частности активно применяются в качестве растворителей. Однако их производство опасно, так как сопряжено с образованием большого количества побочных продуктов в процессе синтеза, а также они сами являются токсичными. Так возникла необходимость разработки «зеленых» растворителей, т.е. таких, в процессе синтеза которых образуется меньшее количество отходов, а сами они не являются токсичными [1].

Идеальный "зелёный" растворитель должен обладать следующими свойствами: низким давлением паров, высокой температурой кипения, нетоксичностью, подлежать биологическому разложению. "Зеленый" растворитель должен быть получен из возобновляемых источников [2].

В качестве "зелёного" растворителя могут выступать эфиры оксикарбоновых кислот. Хорошим примером служат не токсичные для человека и окружающей среды эфиры молочной кислоты, так как они синтезируются из сырья, полученного из возобновляемых источников.

Сырьём для получения эфиров молочной кислоты служат: молочная кислота, её циклические димеры, олигомеры и полимеры; а также соответствующие спирты [3].

В качестве катализатора в промышленности используют серную кислоту, её использование ведёт к загрязнению окружающей среды из-за образования сточных вод. Для решения этой проблемы можно использовать гетерогенные катализаторы на основе кислот Льюиса.

Наиболее привлекательными считаются метиловый и этиловый эфиры. Они используются в фармацевтической и косметической промышленности и как растворители для лаков [4]. Данные эфиры водорастворимые.

Данная работа посвящена исследованию влияния различных катализаторов на процесс этерификации молочной кислоты до метиллактата под повышенным давлением, а также постоянной температуре, с отбором промежуточных точек для определения кинетических коэффициентов данной реакции. Также исследовались кинетические зависимости данного процесса под действием различных катализаторов как гомогенных, так и гетерогенных. Таким образом, было выявлено, что наиболее перспективными и активными являются гетерогенные катализаторы на основе кремния.

Литература

1. Sheldon R.A. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art // Green Chemistry. 2005. № 5. p. 267–278.
2. Diaz–Alvarez A.E., Francos J., et al. Glycerol and derived solvents: new sustainable reaction media for organic synthesis // Chemical Communications. 2011. № 22. p. 47.
3. Hofmann M. et al. Tin (II) 2-ethylhexanoate catalysed methanolysis of end-of-life poly (lactide) // Polymer Chemistry. 2020. Т. 11. №. 15. p. 2625-2629.
4. Ullmann F. Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology. Lactic Acid. // VCH Publishers. 2005. p. 37–45.





Создание термодинамического расчётного комплекса PSC GUI

Поташников А.А.

Студент, 3 курс бакалавриата

*¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: a.a.potashnikov@gmail.com

С развитием химической термодинамики появляются всё более точные модели растворов электролитов. Однако пропорционально точности расчётов возрастает и их сложность: даже для оценки активности компонентов нужно громоздкое выражение, а расчёт равновесий требует использования нелинейной оптимизации, так как нельзя выразить равновесные концентрации напрямую. Из-за высокой сложности задачи для каждого расчёта необходимо писать отдельную программу, что затрудняет работу и увеличивает вероятность ошибок.

На сегодняшний день не существует универсального и современного программного обеспечения, которое позволило бы проводить такие расчёты быстро и единообразно. Даже в пределах одной лаборатории зачастую существуют разные реализации одной и той же модели. Основной проблемой оказывается быстрое решение прямой задачи, например, при выполнении обзора литературы для верификации опубликованных параметров или для расчёта свойств систем, используемых в практической работе. То же самое касается и практического применения термодинамических расчётов в промышленности.

Цель этой работы – создание универсального расчётного комплекса, который бы упростил исследование термодинамических свойств электролитов и унифицировал проводимые расчёты. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: выбор термодинамической модели и её реализации, а также используемых языков программирования; создание интерфейса ввода, сохранения и загрузки термодинамических параметров; создание интерфейса для расчёта равновесных составов и термодинамических свойств систем.

В результате работы был создан расчётный комплекс PSC GUI на основе реализации модели Питцера-Симонсона-Клега [1] на языке C++ с применением библиотек Qt. Созданное программное обеспечение позволяет решать прямую задачу термодинамического моделирования, не прибегая к программированию расчётов. Возможны сохранение и загрузка параметров и равновесий в формате json, расчёт равновесного состава для заданной системы, коэффициентов активности компонентов, осмотического коэффициента. В приложении также можно выбирать начальное приближение и граничные значения концентраций компонентов для поиска равновесий. Комплекс показал высокую точность расчётов при тестировании на различных литературных данных, включая $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [2], $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [3].

Литература

1. Simon L. Clegg, Kenneth S. Pitzer, Peter Brimblecombe. Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Solutions. 2. Mixtures Including Unsymmetrical Electrolytes // J. Phys. Chem. 1992, №96. p. 9470–9479.
2. Simon L. Clegg, Peter Brimblecombe. Application of a Multicomponent Thermodynamic Model to Activities and Thermal Properties of 0-40 mol kg⁻¹ Aqueous Sulfuric Acid from <200 to 328 K // J. Phys. Chem. 1995, №40. p. 43–46.
3. Dongdong Lia, Dewen Zenga, Xia Yind, Dandan Gaoa. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. III. $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{+H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{+H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{+H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4\text{+H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4\text{+H}_2\text{O}$ systems // Calphad 2018, №60. p. 163-176.



**Определение лимитирующей стадии процесса растворения****карбонатов и гидроксидов иттрия и лантана****Свахина Я.А., Герасёв С.А., Кашурин Р.Р.**

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский горный университет,

факультет переработки минерального сырья, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: y_svakhina@mail.ru

В связи с высоким темпом развития современных технологий наблюдается увеличение спроса на редкоземельные металлы (РЗМ). Использование редких земель в различных областях промышленности оправдано их уникальными свойствами, например, производство прозрачной керамики из порошка Y_2O_3 путем спекания идет при температуре более $1900\text{ }^\circ\text{C}$ [1], однако, при добавлении окиси лантана возможно снижение температуры спекания и количества дефектов [2]. Керамика на основе оксида иттрия обладает высокими значениями теплопроводности и является перспективным лазерным материалом [3]. Кроме того, РЗМ-содержащая продукция имеет широкий спектр применения в нефтехимии, медицине, энергетике и других областях.

Истощение традиционных месторождений РЗМ ведет к поиску альтернативных источников, в качестве которых могут быть рассмотрены отходы производства химико-металлургического комплекса. Например, красный шлам, представляющий собой побочный продукт цикла Байера, содержащий лантан и итрий в оксидной, гидроксидной и карбонатной формах в масс. %: La – 0,007–0,027; Y – 0,001–0,015 [4].

В ходе исследования кинетики процесса растворения осадков редких земель была получена зависимость влияния интенсивности перемешивания пульпы на степень извлечения РЗМ в виде карбонатного комплекса в раствор, представленная на рисунке 1.

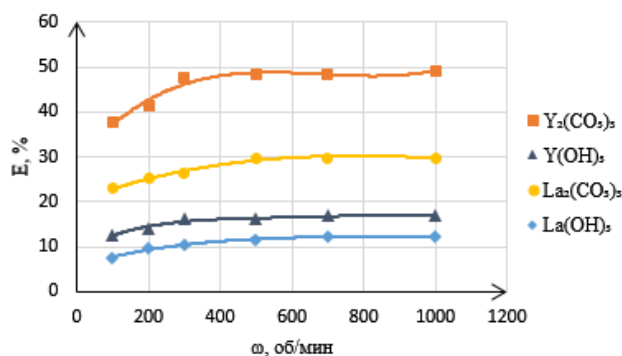


Рис. 1. Влияние интенсивности перемешивания на степень извлечения

При определении влияния температуры на процесс растворения карбонатов и гидроксидов иттрия и лантана было установлено, что процесс лимитируется внешней диффузией, о чем свидетельствуют полученные значения кажущейся энергии активации, которые составили: $E_a(Y(OH)_3) = 35,12$ кДж/моль, $E_a(Y_2(CO_3)_3) = 34,29$ кДж/моль; $E_a(La(OH)_3) = 35,47$ кДж/моль; $E_a(La_2(CO_3)_3) = 18,47$ кДж/моль.

Литература

1. Bagaev S.N., Osipov V.V., Shitov V.A., Pestryakov E.V., Kijko V.S., Maksimov R.N., Lukyashin K.E., Orlov A.N., Polyakov K.V., Petrov V.V. Fabrication and optical properties of Y_2O_3 -based ceramics with broad emission bandwidth // Journal of European Ceramic Society. - 2012. - №32. – P. 4257 – 4262.
2. Ning K., Wang J., Luo D., Ma J., Zhang J., Dong Z., Tang D. Fabrication and characterization of highly transparent $Yb^{3+}:Y_2O_3$ ceramics // Optical Materials. – 2015. - №50. – P. 21–24.
3. Снетков И.Л., Мухин И.Б., Палашов О.В. Сравнительные характеристики образцов лазерной керамики $Yb:(YLa)_2O_3$ // Квантовая электроника. – 2016. - Т.46. - №3. С. 193-196.
4. Abhilash, Sinha S., Sinha M.K., Pandey B.D. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud // Mineral Processing. - 2014. - №127. P. 70-73.





Определение термодинамики испарения хлорида 3-метил-1-этил иммидазолиния в условиях термического разложения

Семавин К.Д.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: kirillsemavin55@gmail.com

Литературные данные по термической стабильности ионных жидкостей (ИЖ) нередко противоречивы. Так, энтальпия испарения хлорида 3-метил-1-этил иммидазолиния, $\Delta H_l^{g,0}$ определена в [1] методом термогравиметрического анализа (ТГА) в температурном интервале 130–190 °С. Отсутствие разложения образца, по мнению авторов, следовало из совпадения ИК-спектров исходной ИЖ и остатка после ТГ-анализа. Позднее [2] термическая стабильность данной ИЖ исследовалась методом ТГА с масс-спектральным анализом продуктов испарения (МС-ТГА). Как оказалось, заметное термическое разложение начинается уже при температуре 180 °С. Наконец, в недавней работе [3] методом ТГА показано, что для данной ИЖ не удастся экспериментально обнаружить распад образца при температуре ниже 130 °С, тогда как при повышении температуры происходит термическое разложение образца, скорость которого становится существенной при 175 °С. Важно отметить, что на фиксируемую в эксперименте температуру распада ИЖ влияет скорость достижения рабочей температуры, время выдерживания образца при рабочей температуре, а также скорость газа-носителя. Причём, с учётом действия этих факторов видимая температура начала термического разложения может завышаться. Таким образом, имеющиеся в литературе данные по $\Delta H_l^{g,0}$ хлорида 3-метил-1-этил иммидазолиния требуют корректировки. Отметим также отсутствие информации о давлении насыщенного пара этой ИЖ.

В настоящей работе хлорид 3-метил-1-этил иммидазолиния исследован эффузионным методом Кнудсена с МС - анализом пара. В данном методе проводится МС- анализ молекулярного пучка из ячейки с образцом, то есть наблюдаемый спектр не искажается условиями опыта, как это происходит в МС-ТГА. Установлено, что при нагревании образца в течение 20 часов при 175 °С происходит экспериментально видимое испарение ИЖ, которое сопровождается заметным термическим разложением образца. Активность ИЖ в этот промежуток времени не меняется и близка к единице, что открывает перспективы определения давления насыщенного пара ИЖ при температуре 175 °С. Показано, что разложение образца происходит по двум параллельным реакциям: с отрывом этильного радикала от иммидазолиевого кольца и с отрывом метильного радикала, с образованием хлорэтана и хлорметана соответственно. Интенсивности ионных токов дают основания полагать, что скорость реакции распада с образованием хлорметана выше скорости распада с образованием хлорэтана.

Интересно отметить, что в интервале температур 130–175 °С разложение образцов происходит с образованием преимущественно газообразных продуктов, о чем свидетельствует сравнение API масс-спектров исходной ИЖ и остатков образцов после экспериментов. Таким образом, заключение об отсутствии разложения данной ИЖ, сделанное в [1] на основании совпадения ИК-спектров исходного образца и остатка после опыта, вряд ли можно считать корректным.

Литература

1. Verevkin P. S. et al, “Does alkyl chain length really matter? Structure–property relationships in thermochemistry of ionic liquids” // J. Thermochim. Acta. 2013, 562, p. 84-95.
2. Efimova A. et al, “Thermal stability and decomposition mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides” // J. Thermochim. Acta. 2015, 604, p. 129-136.
3. Williams M. L. et al, “The kinetics of thermal decomposition of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids under isothermal and non-isothermal conditions” // J. Thermochim. Acta. 2020, 685, p. 178-225.



**Жидкостная экстракция лития нонилфенолом****Скребцов М.И.,^{1,2} Бездомников А.А.²***Студент, 3 курс специалитета*

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
факультет-институт материалов современной энергетики и нанотехнологии,
Москва, Россия*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия*

E-mail: marcskrebtsov@yandex.ru

В настоящее время потребность в разработке и крупном производстве энергоносителей растет с каждым днем. Одним из самых перспективных и передовых направлений в данной тематике является производство литий-ионных аккумуляторов. Данный тип аккумуляторов широко распространён и используется в бытовой технике, электромобилях, сотовых телефонах, ноутбуках и многих других устройствах.

Основными и главными составляющими данного типа аккумулятора являются литий и его ионы [1]. Литиевые производные (литий-феррофосфат, кобальтат лития, литий-марганцевая шпинель и т.д.) выступают в качестве катодного материала, а переносчиками заряда являются катионы лития, способные проникать в кристаллическую решетку других материалов, провоцируя необходимую химическую реакцию.

Для массового производства литий-ионных аккумуляторов требуется соответствующее количество лития, мощность производства которого в скором времени перестанет охватывать сложившуюся потребность [2]. Соответственно, должны быть разработаны новые методики получения лития с высоким выходом.

Одним из способов концентрирования и в дальнейшем получения лития является жидкостная экстракция (ЖЭ) соляных растворов [3]. Мы занялись исследованием экстрагентов, способных селективно извлекать литий из многокомпонентных растворов, для дальнейшего обогащения. В качестве анализируемого экстрагента мы избрали – нонилфенол, который по предположениям должен иметь селективность по отношению к литию. Была исследована кинетика данного процесса, получены изотермы экстракций, а также сравнены коэффициенты разделения Li/Na/K нонилфенола с коэффициентами разделения Li/Na/K с краун-эфирами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782). Измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Литература

1. Thompson D.L. et al. The importance of design in lithium ion battery recycling-a critical review // Green Chem. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, № 22. P. 7585–7603.
2. Swain B. Recovery and recycling of lithium: A review // Sep. Purif. Technol. Elsevier B.V., 2017. Vol. 172. P. 388–403.
3. Nguyen T.H., Lee M.S. A review on the separation of lithium ion from leach liquors of primary and secondary resources by solvent extraction with commercial extractants // Processes. 2018. Vol. 6, № 5. P. 1–15.





**Фазовое равновесие и критические явления
в реакционной системе с участием *n*-бутилацетата**

Смирнов А.А., Тойкка М.А., Самаров А.А.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: st049810@student.spbu.ru

Интерес к совмещенным реакционно-массообменным процессам, обусловленный как их практической значимостью для химической технологии, так и необходимостью решения новых фундаментальных проблем химической термодинамики, инициировал экспериментальные и теоретические исследования фазовых равновесий в системах с химическими реакциями. Фазовое равновесие в системах без реакций исследовано гораздо более подробно, чем в системах с химической реакцией. Это связано как с ограниченностью возможности выбора экспериментальных объектов, так и с некоторыми сложностями при исследовании реакционных систем. Исследования таких процессов в системах с реакциями синтеза сложных эфиров имеют большую практическую значимость, так как они востребованы во многих аспектах химической технологии [1-3].

В работе проведено исследование равновесия жидкость-жидкость, растворимости и критических явлений в многокомпонентной расслаивающейся системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода, и ее тройных и бинарных подсистемах при 55 °С и атмосферном давлении. Фазовое равновесие исследовали методом газовой хроматографии. Растворимость и критика были изучены методом изотермического титрования «Cloud-Point Techniques» [1].

Полученные данные о равновесии жидкость-жидкость и растворимости хорошо коррелируют друг с другом. Область гетерогенности оказалась относительно небольшая, что является большим преимуществом для организации производственных процессов. Критическая кривая, проходя через объем тетраэдра, замыкается на ее гранях, принадлежащих двум тройным подсистемам (Рис. 1).

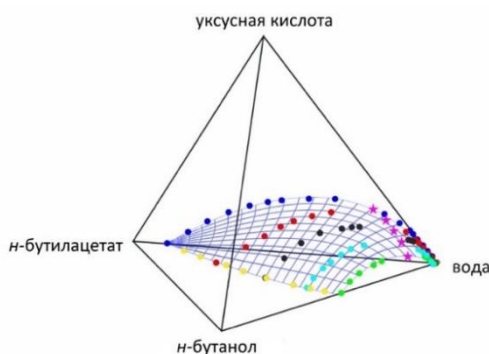


Рисунок 1. Концентрационный тетраэдр составов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10007).

Литература

1. B.F. Ruiz, R.D. Prats, Y.V. Gomis, G.P. Varo, Quaternary liquid-liquid equilibrium: water-acetic acid-1-butanol-n-butyl acetate at 25 °C, *Fluid Phase Equilib.* 18 (1984) 171-183.
2. A. Samarov, M. Toikka, A. Toikka, Liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + n-butanol + n-butyl acetate + water at 308.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 385 (2015) 129-133.
3. A. Smirnov, A. Sadaeva, K. Podryadova, M. Toikka, Quaternary liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states: Acetic acid – n-butanol – n-butyl acetate – water at 318.15 K and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilib.* 493 (2019) 102-108.





**Термодинамика равновесий в системе Pt–O–In
по данным высокотемпературной масс-спектрометрии**

Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.

Аспирант, 4 год обучения

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

E-mail: prostreet02@rambler.ru

Многокомпонентные системы на основе платиновых металлов представляют интерес для исследований не только в фундаментальном аспекте, но и с прикладной точки зрения. Например, сплавы на основе Au и Pt, имеющие относительно низкую температуру плавления, перспективны в качестве материалов контактов электронных компонентов. Кроме того, в высокотемпературных исследованиях, в частности, выполненных методом Кнудсеновской масс-спектрометрии, платину часто используют как инертный материал эффузионных камер, а золото применяют в качестве внутреннего стандарта для калибровки по давлению. Взаимодействие образцов с данными платиновыми металлами может приводить не только к некорректному определению парциальных давлений компонентов пара, но и к ошибочной интерпретации экспериментальных данных в целом [1].

В данной работе было исследовано парообразование в системе Pt–O–In методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Изотермические эффузионные эксперименты проводили с использованием кварцевых камер при температуре 1550 К на масс-спектрометре MS-1301. В ходе экспериментов определяли изменение состава пара над гетерогенной смесью начального фазового состава [Pt+In₂O₃]. Полученный интерметаллид на основе Pt был исследован методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионной спектрометрии. В результате было установлено, что со временем в эффузионной камере устанавливается равновесие в системе Pt–O–In, при котором в конденсированной фазе находятся InPt₃ и In₂O₃. Присутствие Pt не оказывает влияния на газовое равновесие в течение всего времени эксперимента: In₂O = 2In + ½O₂. Константа равновесия реакции хорошо совпадает со значением, полученным при исследовании парообразования чистого In₂O₃ [2]. Определённая на основании экспериментальных данных активность индия ($a(\text{In}) = 5 \cdot 10^{-4}$) после достижения равновесия в системе свидетельствует о значительных отрицательных отклонениях для компонента In от закона Рауля в соединении InPt₃.

Полученные результаты позволили сделать следующие заключения. Платиновые металлы не являются инертными материалами камер при высокотемпературных исследованиях оксидов, в паре которых содержится атомарный металл. Использование золота или серебра в качестве внутреннего стандарта при масс-спектрометрических исследованиях таких оксидов будет приводить к искажениям определяемых величин парциальных давлений в силу изменения активности стандарта в ходе эксперимента.

Литература

1. Kobertz, D. Vaporization studies on sodium oxide // Calphad: computer coupling of phase diagrams and thermochemistry 2019. V. 64. P. 327-333.
2. Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Vaporization thermodynamics of In₂O₃ by Knudsen effusion mass spectrometry. The standard enthalpy of formation of In₂O(g). // Направлена в печать.



Закономерности адсорбции ибупрофена на металл-органическом каркасе на основе γ -циклодекстрина

Смирнова А.Л.,^{1,2} Делягина Е.С.,^{1,2} Терехова И.В.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: Arina-20-09@mail.ru

Одним из новых направлений в фармацевтической химии является разработка систем доставки на основе пористых металл-органических каркасов, построенных из биосовместимых γ -циклодекстрина и ионов калия (γ CD-MOF) [1]. Благодаря высокой удельной поверхности такие структуры способны выступать в качестве адсорбентов и носителей лекарственных соединений.

Цель данной работы заключалась в изучении адсорбции на γ CD-MOF плохо растворимого в водных средах [2] нестероидного противовоспалительного препарата ибупрофена (рис. 1).

Величина удельной поверхности и размеры пор металл-органических каркасов играют существенную роль в адсорбционных явлениях. Внешняя и внутренняя поверхность пористого адсорбента может инкапсулировать из раствора органическое вещество, приводя к образованию композита за счет адсорбционных сил. Экспериментально были получены:

- кинетическая кривая адсорбции ибупрофена на синтезированной методом диффузии паров антирастворителя γ CD-MOF в растворе этанола;
- изотерма сорбции ибупрофена на γ CD-MOF.

Для описания кинетики сорбционного процесса использовались модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Изотермическое равновесие адсорбции ибупрофена на γ CD-MOF было описано с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Полученные результаты по сорбции ибупрофена на γ CD-MOF обсуждены, принимая во внимание, что процесс сорбции является многостадийным и включает в себя диффузию адсорбата в растворе к поверхности адсорбента и диффузию адсорбата в порах адсорбента. Сложность процесса приводит к выявлению лимитирующей стадии кинетики сорбции. Полученные композиты были охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной сорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии.

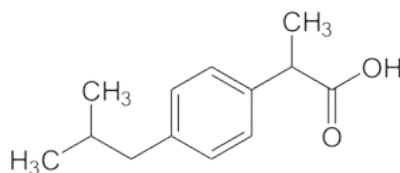


Рисунок 1. Структурная формула ибупрофена

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-04023).

Литература

1. Smaldone R.A., Forgan R.S., Furukawa H., Gassensmith J.J., Slawin A.M.Z., Yaghi O.M., Stoddart J.F. Metal-organic frameworks from edible natural products // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. 49. 8630-8634.
2. Soltanpour S., Jouyban A. Solubility of acetaminophen and ibuprofen in binary and ternary mixtures of polyethylene glycol 600, ethanol and water // *Chem. Pharm. Bull.* 2010.58. 219-224.



**Кинетические аспекты определения концентрации растворенных веществ
в смешанном растворителе изопропанол – вода методом оптической микрометрии**

Смирнова М.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: mariasmirnova_2000@mail.ru

Хорошо известно, что при переходе из одного равновесного состояния в другое степень набухания различных полимеров может изменяться самым разнообразным образом в зависимости от состава и концентрации анализируемых растворов. В связи с этим, широкий интерес представляет развитие так называемого метода оптической микрометрии (МОМ), аналитическим сигналом в котором служит объём чувствительного элемента – полимерной гранулы.

Для успешной и качественной реализации метода необходимо подробно изучить физико-химические основы процессов, протекающих в системе полимер – раствор. В более ранних работах было показано, что проведение анализа МОМ на основе равновесных данных имеет существенный недостаток: во многих системах время достижения равновесия очень велико и может составлять от одного до нескольких часов. В связи с этим было предложено использовать кинетические данные, которые потенциально могут сократить время анализа до нескольких десятков секунд.

В данной работе в качестве полимера, объём гранул которого служил аналитическим сигналом, использовался поливиниловый спирт с 20 %-ной сшивкой эпихлоргидрином. В ходе работы с данным полимером в водных растворах было обнаружено, что зачастую в системах с небольшой концентрацией исследуемого электролита чувствительность метода значительно снижается. В качестве одного из путей решения этой проблемы было предложено заменить воду на смешанный водно-органический растворитель.

В настоящей работе был выбран растворитель изопропанол – вода с объёмной долей изопропанола 65 %. В ходе исследований была изучена кинетика набухания сшитого поливинилового спирта в водно-изопропанольных растворах HCl, NaOH, NaCl. Показано, что чувствительность метода оптической микрометрии для всех исследованных растворов в случае использования растворителя вода – изопропанол значительно выше, чем в случае использования в качестве растворителя воды.

Обнаружено, что чувствительность метода снижается при уменьшении концентрации аналита, однако остается выше, чем в водных растворах. Это объясняется изменением количества воды, сорбированной полярными группами полимера, в зависимости от величины активности воды в растворе.

По полученным кинетическим данным для каждого исследованного вещества были построены поверхности, отражающие зависимость степени набухания гранулы ПВС от концентрации раствора и от времени нахождения в этом растворе. Такие поверхности позволяют определять концентрацию вещества в исследуемом растворе в любой момент времени при наложении на них экспериментальных данных даже в том случае, если массив этих данных состоит из одной точки.

Отмечено, что оптимальное время определения концентрации с использованием данных поверхностей составляет 3–4 минуты и выше. Это обусловлено тем, что на начальных участках наблюдаются флуктуации аналитического сигнала ввиду неравномерной диффузии исследуемого раствора к поверхности гранулы, еще содержащей некоторое малое количество растворителя.





Применение имидазолинов на основе жирных кислот таллового масла и их четвертичных солей для разделения двойных неводных азеотропных систем

Софронова Ю.И.,¹ Феофанова М.А.,¹ Евдокимов А.Н.²

Аспирант, 3 год обучения

¹*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: djulia.sofronova@yandex.ru

Цель работы – использовать имидазолин и имидазолиниевые соли для разделения двойных азеотропных систем. В данной работе рассматривается возможность применения 1-гидроксиэтил-2-алкенил-2-имидазолина и имидазолиниевых солей на его основе – хлорида и тетрафторбората 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-имидазолина для разделения распространенных неводных двойных азеотропных смесей ацетон–метанол, метилацетат–метанол, этилацетат–этанол и хлороформ–метанол. Использование двух анионов имидазолиниевой соли объясняется тем обстоятельством, что тетрафторборат-анион является одним из распространенных анионов ионных жидкостей имидазолиевого типа.

В работе использован промышленный продукт – 1-гидроксиэтил-2-алкенил (или «таллил»)-2-имидазолин (EnvaCor 2057, Ingevity (США)), полученный из жирных кислот таллового масла (поэтому алкенильный или «жирный» остаток кислот этого типа упрощенно назван в данной работе «таллилом»), на основе которого были синтезированы соответствующие имидазолиниевые соли. После абсолютизации растворители хранили над молекулярными ситами. Смеси соответствующих составов готовили гравиметрическим методом.

Наибольшая эффективность разделения с точки зрения минимальной концентрации разделяющих агентов обнаружена в отношении системы ацетон-метанол. Однако известно, что ионные жидкости имидазолиевого типа показывают большую эффективность применения с точки зрения минимальных концентраций для разделения рассматриваемых азеотропных систем на компоненты [5].

В ходе работы было установлено незначительное влияние аниона в имидазолиниевой соли на эффективность разделения смесей с точки зрения минимальной концентрации соли. Электролитная модель NRTL была использована для корреляции экспериментальных данных в системах на основе имидазолиниевых солей.

Литература

1. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. N 3. P. 1049–1051.
2. Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Павлова О.С., Голикова В.С. // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 177–178
3. Wang S.-F., Furuno T., Cheng Z. // J. Wood Sci. 2003. V. 49. N 4. P. 371–376.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир. 1976. 541 с.
5. Феофанова М.А., Софронова Ю.И., Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Применение имидазолинов на основе жирных кислот таллового масла и их четвертичных солей для разделения двойных неводных азеотропных систем // Вестник ТвГУ. 2020 №4. С.63



Изучение кинетики полимеризации дицианатного эфира на основе адамантана**Таимова Г.Р.***Студент, 5 курс специалитета**Казанский федеральный университет, химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казань, Россия**E-mail: taimowa17@mail.ru*

Термореактивные полимерные материалы на основе арилцианатных эфиров привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным механическим, тепловым и диэлектрическим свойствам. Их практическая значимость способствует поиску связей между структурой цианатных эфиров и их реакционной способностью, а также подходов к синтезу новых полимерных материалов с заданными характеристиками. Особое значение для таких материалов имеют термическая стабильность и высокая температура стеклования, так как данные характеристики полимеров определяют возможные области и условия их применения.

Как известно, конечные свойства полимерного материала зависят как от структуры самого полимера, так и от входящих в состав полимерной цепи функциональных групп и фрагментов. Введение адамантановых фрагментов в полимерную цепь представляет особый интерес в связи с их жесткостью, гидрофобностью и высокой термической стабильностью. Кроме того, включение адамантановых фрагментов в структуру полимерной цепи приводит к повышению температуры стеклования, растворимости и термической устойчивости образующихся полимеров [1-2].

В рамках данной работы нами был получен дицианатный эфир на основе адамантана. Жидкофазная полимеризация полученного субстрата была изучена с помощью стандартной и температурно-модулированной ДСК (Рис. 1А). Кинетический анализ показал, что процесс имеет одну скорость-лимитирующую стадию автокаталитической природы. Термическая стабильность продукта полимеризации была оценена методом термогравиметрии (Рис. 1В) и сравнена с термической стабильностью полимеров на основе коммерчески доступных арилцианатов.

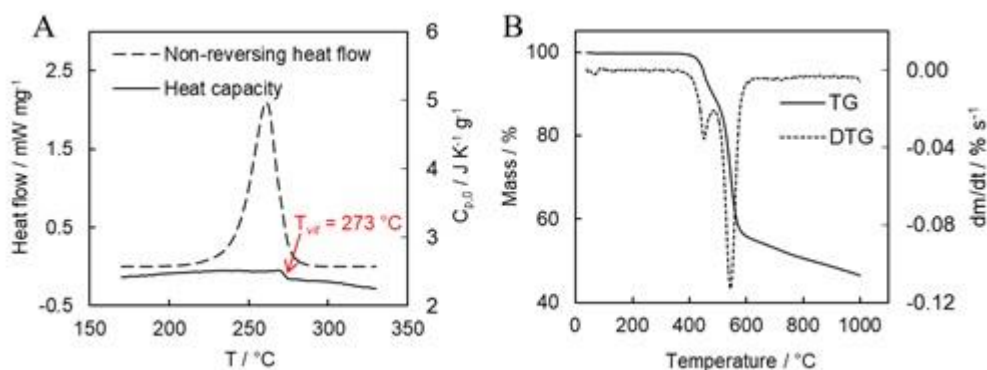


Рисунок 1. А – Изменение теплового потока в ходе полимеризации субстрата (пунктирная линия), а также зависимость теплоёмкости системы от температуры; В – ТГ- и ДТГ-кривые термического разложения полимера при 10 К/мин.

Литература

1. Mathews A.S., Kim I., Ha C.S. Fully aliphatic polyimides from adamantane-based diamines for enhanced thermal stability, solubility, transparency, and low dielectric constant // *Journal of applied polymer science*. – 2006. – Т. 102. – №. 4. – С. 3316-3326.
2. Chern Y.T., Shiue H.C. Low dielectric constants of soluble polyimides based on adamantane // *Macromolecules*. – 1997. – Т. 30. – №. 16. – С. 4646-4651.



**Применение аппарата кинетики набухания полимерных гранул
для определения состава растворов насыщенных карбоновых кислот и их солей
методом оптической микрометрии (МОМ)**

Тиханова О.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: tihanova_olechka@mail.ru

В работе предлагается новая эффективная методика анализа растворов насыщенных карбоновых кислот и их солей методом оптической микрометрии (МОМ). Данный метод является новым и чрезвычайно перспективным аналитическим методом анализа растворенных веществ, в котором в качестве чувствительных элементов (сенсоров) обычно используют гранулы гидрофильных полимеров. Проблема, связанная с анализом насыщенных карбоновых кислот, возникла в связи с малыми значениями их констант диссоциации и ограниченной растворимостью при увеличении молекулярной массы. Данные свойства являются причиной как малых изменений степени набухания, так и продолжительного времени набухания гранул сенсора, что снижает чувствительность метода. В качестве решения данного вопроса было предложено использовать, вместо равновесных данных об анализируемом образце, данные о степени набухания гранул на начальных участках кинетических кривых, как наиболее характеристичных.

Для описания кинетики набухания гелей гидрофильных полимеров в водных растворах насыщенных карбоновых кислот и их солей в работе была применена гетерофазная физико-математическая кинетическая модель набухания полимерных гелей, подробно описанная в [1].

Необходимые для описания кинетического процесса данные получали из экспериментов, проводимых методом оптической микрометрии. Обработкой экспериментальных данных были получены кинетические кривые, отражающие индивидуальный характер изменения размеров гранул в анализируемых растворах с течением времени. На их основе в рамках физико-математической модели рассчитывают специальные константы и затем строится функция, описывающая 3D-поверхность, которая связывает такие параметры, как время, концентрация раствора и объем гранулы. Полученная кинетическая поверхность заносится в базу данных прибора и далее может быть использована для определения одного из трех неизвестных параметров, например, для определения концентрации раствора по известным значениям степени набухания гранулы в определенный момент времени.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что для определения концентраций растворов насыщенных карбоновых кислот с высокой точностью следует использовать приемы, повышающие отклик чувствительного элемента (гранулы полимера) на изменение концентрации. В данной работе в качестве такого приема было предложено использовать растворы натриевых солей анализируемых кислот. Для таких систем на основании экспериментальных данных была применена гетерофазная модель набухания полимерных гелей и, соответственно, были построены кинетические поверхности. Экспериментальные данные и теоретический подход физико-математической кинетической модели совпали.

Литература

1. Tokmachev M.G., Ferapontov N.B., Gagarin A.N. // Journal of Mathematical Chemistry. 2017. 55, № 1. pp. 142-152.



**Необратимая денатурация лизоцима в воде и смесях вода – ДМСО****Фатхутдинова А.А.**

Аспирант, 3 год обучения

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

E-mail: Fatkhutdinova.alisa.a@gmail.com

Исследование термической стабильности белков - одно из важнейших направлений биофизики и биотехнологии. Для этой цели часто применяется метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Привлечение метода ДСК позволило установить, что в результате последовательных циклов нагрева и охлаждения на кривых денатурации модельного белка лизоцима наблюдается образование дополнительного низкотемпературного плеча [1], что свидетельствует о необратимой денатурации. Однако, на сегодняшний день причина появления и роста такого низкотемпературного компонента не была объяснена. Анализ и сопоставление результатов ДСК с данными спектрометрических методов, таких как спектроскопия кругового дихроизма, ИК-спектроскопия и ДРС, позволили выявить возможные причины необратимой денатурации лизоцима в водном растворе и смесях вода-ДМСО ($\chi_{\text{ДМСО}} \leq 0.4$).

Необратимо денатурированное состояние лизоцима получали путем инкубации растворов белка при повышенной температуре в течение заданного времени, что позволило оценить температурную зависимость кинетики необратимой денатурации. Появляющийся на кривых ДСК после инкубации белка при повышенных температурах бимодальный пик денатурации хорошо коррелирует с изменениями в третичной структуре белка, которые регистрировались на спектрах КД (при ~ 289 нм). Интересно, что бимодальная форма пика характерна для водного раствора лизоцима и для смесей с $\chi_{\text{ДМСО}} = 0.2$ и менее. В то же время, в растворе с мольной долей $\chi_{\text{ДМСО}} \geq 0.3$ наблюдается уширение основного пика и убывание его высоты. Показано, что причина этого поведения кроется в особом взаимодействии молекул ДМСО с необратимо денатурированным лизоцимом.

Привлечение метода ИК-спектроскопии сделало возможным более подробное рассмотрение изменений, происходящих в результате термической обработки лизоцима. Было замечено изменение интенсивности колебаний в боковой цепи при 1723 см^{-1} , что соответствует колебанию карбоксильных групп (C=O) остатков аспарагиновой и глутаминовой кислот [2]. Зарегистрированный при этом рост интенсивности колебаний на ИК спектрах также хорошо согласуется с уменьшением интенсивности высокотемпературного пика на кривых ДСК. Отмечено изменение колебаний и в области 1620 см^{-1} , коррелирующее с появлением плеча при 1723 см^{-1} . Эти спектральные изменения свидетельствуют о том, что появление низкотемпературного плеча связано с протеканием процесса дезамидирования аспарагина и глутамина в нативной молекуле лизоцима.

Литература

1. Elkordy A.A., Forbes R.T., Barry B.W. Determination of Folding Reversibility of Lysozyme Crystals Using Microcalorimetry // IntechOpenScience. 2013. 8. 185-196.
2. Barth A. Infrared spectroscopy of proteins // Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg. №1767. 2007. 1073–1101.





Спектрально-люминесцентные и фотохимические исследования супрамолекулярных би-фотохромных диад

Федулова Ю.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: bolshoychelovek1998@gmail.com

В результате проводимых ранее исследований было установлено, что супрамолекулярные би-фотохромные диады, в которых фотохромы из класса диарилэтиленов связаны между собой мостиковой группой, позволяющей фотохромам сблизиться в пространстве, под действием света вступают в несколько конкурирующих реакций, в частности в реакции *транс-цис*-фотоизомеризации (ФИ) и [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием тетразамещенных циклобутанов [1,2]. Известно, что реакция ФЦП обратима [3,4]. Однако также было найдено [5], что в близкой по структуре СБХ диаде D4N с 2,3-нафтиленовой мостиковой группой образующийся циклобутан СВ4N фотостабилен, т.е. ФЦП в диаде D4N протекает необратимо.

Недавно была изучена бифотохромная диада D44N, в которой два СБХ фотохрома связаны 2,3-нафтиленовой (НФ) и тетраметиленовыми мостиковыми группами. Проведены спектрально-люминесцентные и кинетические исследования фотохимических свойств, рассчитаны квантовые выходы люминесценции диады D44N и циклобутана СВ44N и квантовые выходы реакций ФИ, ФЦП и ретро-ФЦП. Значение квантового выхода реакции ретро-ФЦП оказалось слишком мало.

Было предположено, что изменение мостиковой группы приведет к корректировке значения квантового выхода. Так, например, диада D44B близка по структуре к D44N, но вместо НФ мостиковой группы в ней присутствует остаток салициловой кислоты. Такая замена может повлиять на процесс переноса энергии в циклобутане и позволит увеличить квантовый выход реакции ретро-ФЦП.

В связи с этим целью работы было проведение реакций ФИ и ФЦП для супрамолекулярной би-фотохромной диады D44B и изучение ее спектрально-люминесцентных, кинетических и фотохимических свойств.

- 1) В ходе исследования диады D44B были проведены реакции *транс-цис*-фотоизомеризации с участием четырех изомерных форм (*EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ*) и реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием циклобутана СВ44B.
- 2) Методом УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии получены спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции для D44B и СВ44B.
- 3) Вычислены квантовые выходы реакций ФИ, ФЦП и ретро-ФЦП и квантовые выходы люминесценции диады D44B и циклобутана СВ44B. Проведено сравнение полученных значений с рассчитанными ранее значениями для реакций с участием D44N и СВ44N.

Литература

1. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova T.N. // ChemistrySelect. 2016. V. 1. P. 36.
2. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
3. Somlai A.P., Cozad R.A., Page K.A., Williams H.R., Creed D., Hoyle C.E.// Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 578–587.
4. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Поташова Н.И., Чащихин О.В.// Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 269.
5. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // ChemistrySelect. 2018. V. 3. P. 10651.



Исследование кислотных, комплексообразующих и флуоресцентных свойств алкилзамещенных порфиразинов

Хрушкова Ю.В.

Студент, 4 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: yulya.khrushkova.99@mail.ru

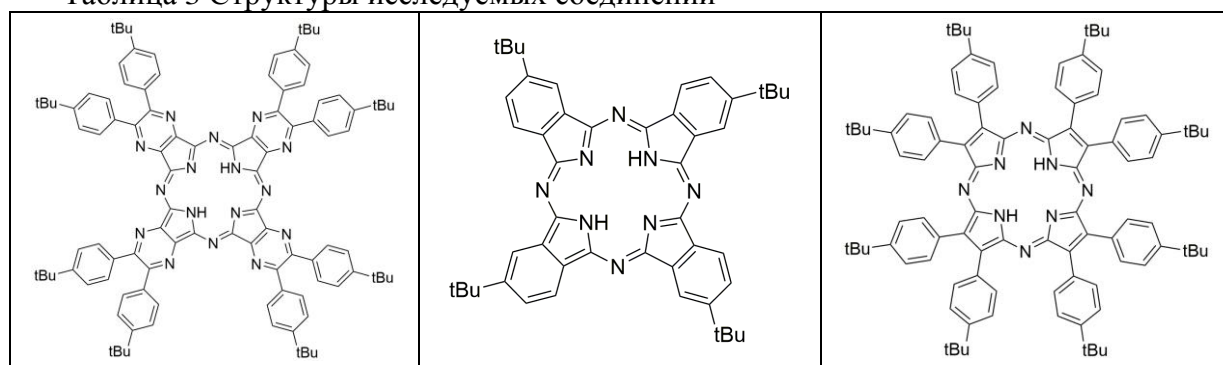
Порфиразины являются структурными аналогами порфиринов и с точки зрения фундаментальных и прикладных исследований представляют большой интерес. Строение порфиразинового макроцикла и наличие заместителей оказывает существенное влияние на физико-химические свойства этих соединений. Наиболее известными и хорошо изученными являются тетразапорфирин, тетрабензопорфиразин (фталоцианин), а также их аза-аналог тетра(пиразино)порфиразин. Порфиразины широко используются в качестве эффективных катализаторов окислительно-восстановительных реакций, в производстве светостойких зеленых и голубых красителей и пигментов, а также оптических материалов для лазерных технологий [1,2].

В работе спектрофотометрическим методом исследованы спектральные, кислотные и флуоресцентные свойства тетракис[5,6-бис(4-трет-бутилфенил)пиразино]порфиразина (I), тетра(4-трет-бутил)фталоцианина (II), октакис(4-трет-бутилфенил)порфиразина (III) (таблица 1) в ацетонитриле и толуоле при 298 и 295 К соответственно. Также были изучены реакции комплексообразования данных алкилзамещенных порфиразинов с ацетатом цинка при 298–318 К.

В результате проведенных исследований выявлено влияние заместителей в молекулярных фрагментах макроцикла на электронно-оптические свойства изучаемых соединений. Установлено, что химическая модификация порфиразинов приводит к изменению геометрии молекулы лиганда, что проявляется в повышении кислотных и флуоресцентных свойств молекулы.

Было обнаружено, что скорость образования цинковых комплексов зависит от кислотности исследуемых соединений, соответственно соединение, имеющее максимальное значение константы депротонирования (соединение I) имело самую низкую константу скорости и наибольшие энергетические затраты для образования цинковых комплексов, по сравнению с соединениями (II) и (III).

Таблица 3 Структуры исследуемых соединений



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00214 А с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Литература

1. Бутс, Г. Фталоцианины. Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия. 1977. Т. 5. Гл. 4. С. 211 - 250.
2. Petrik P., Zimcik P., Kopecky K., Musil Z., Miletin M., Loukotova V. Protonation and deprotonation of nitrogen in tetrapyrazinoporphyrazine macrocycles // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2007. № 11. P. 487-495.



Новая термодинамическая платформа и ее возможности

Чиркова Д.В., Лупейко Т.Г., Брайцев В.А.

Аспирант, 4 год обучения

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: sdanamail@list.ru

Попытки первоосновного моделирования (уравнениями, содержащими только параметры, имеющие физический смысл) равновесий фазовых систем с использованием переменных традиционной термодинамики приводят к громоздким, обремененным дифференциалами, уравнениям, что затрудняет их применение для детального анализа фазовых систем. В математической практике для упрощения уравнений широко используется замена переменных.

Нами на примере тройных взаимных систем с обменным взаимодействием в расплавах (далее ТВС) разработана и успешно апробирована новая термодинамическая платформа, в которой в качестве переменных вместо традиционных энтальпий и энтропий обоснованы и использованы два энергетических параметра - выраженные в единицах RT энергии Гиббса, одна из которых относится к обменному взаимодействию, а вторая - к переходу соответствующей твердой фазы в жидкое состояние. С использованием новых термодинамических параметров получены доступные для детального анализа первоосновные уравнения симметричных изотерм растворимости фаз ТВС [1]. На основе этих уравнений впервые удалось установить количественные критерии существования гомогенных расплавов (полной растворимости фаз) ТВС, условия существования равновесий ее расплава с твердыми фазами, условия ограниченной растворимости (расслаивания) в расплавах ТВС, условия смещения обменного равновесия и связанного с ним направления возможной термической конверсии взаимных пар солей, а также ряд других прорывных результатов [2]. Сделан вывод, что в сравнении с традиционным термодинамическим подходом, платформа новых переменных существенно более результативна в приложении к анализу фазовых равновесий ТВС и может быть рекомендована для анализа других фазовых систем и термодинамических процессов.

Литература

1. Lupeiko T., Tarasov N., Petrov M. Derivation of Basic Equations for Phase Miscibility in Melts of Systems with Exchange Interaction // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015, Vol. 60, № 4. p. 544 – 548.
2. Лупейко Т. Г. Методологический базис химии. Как решаются научные задачи. Ростов-на-Дону-Таганрог: Изд-во ЮФУ. 2018.





Изучение термодинамических и кинетических параметров процесса сорбции хлорокомплексов золота

Шигапов И.В., Максимова Ю.А.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: weeertop@gmail.com

На сегодняшний день добыча благородных металлов (БМ) из бедных месторождений становится все более актуальной задачей для современной промышленности, так как спрос на эти металлы растет, а богатые месторождения исчерпывают свой ресурс. Для определения БМ в сверхмалых концентрациях (10^{-8} - 10^{-10} масс.%) любыми спектральными методами требуется проводить процедуру концентрирования. Сорбция — наиболее экологичный, удобный и эффективный метод концентрирования малых количеств БМ, встречающегося в бедных рудах, хвостах флотации и других техногенных объектах.

Термодинамические и кинетические параметры процесса сорбции являются важными аспектами при выборе любого сорбента для концентрирования различных аналитов. Эти параметры позволяют определить время установления равновесия, емкость сорбента, а также помогают сделать выводы о механизме сорбционного процесса. Для первичного сравнения эффективности разных сорбентов для извлечения БМ удобно использовать золото, как наиболее изученный и часто встречающийся аналит.

Данная работа является первой ступенью более масштабного исследования, направленного на установление термодинамических и кинетических характеристик групповой сорбции хлорокомплексов БМ новым N-содержащим сорбентом ПВБХ-ВП на основе поливинилпиридина.

Для изучения кинетики сорбции хлорокомплексов золота применяли метод ограниченного объема [1], при этом суммарный объем отобранных аликвот не превышал 3 % от общего объема раствора. Исследовали влияние следующих факторов на кинетику сорбции $[\text{AuCl}_4]^-$: концентрации HCl и хлорид-иона, скорости перемешивания раствора, массы сорбента. Среди этих аспектов особенно важно влияние концентрации хлорид-ионов, поскольку они способны конкурировать с хлорокомплексами золота и других благородных металлов за сорбционные центры при четвертичных атомах азота [2].

Термодинамические характеристики сорбции $[\text{AuCl}_4]^-$ изучали методом переменных концентраций [2].

В процессе выполнения данного исследования была определена статическая емкость сорбента ПВБХ-ВП по Au (240 мг/г), что значительно выше ёмкости коммерчески доступных сорбентов с третичными и четвертичными атомами азота амино- и пиридиновых групп, а именно: АН-25 (2,09 мг/г), Lewatit MP-600 (2,64 мг/г), Oasis MAX (58 мг/г), Lewatit OC-1094 (3,12 мг/г) [3]. Определена лимитирующая стадия ионного обмена и построены изотермы сорбции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00354А.

Литература

1. Нестеров Ю. В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания., М., 2007.
2. Sopena, L. S., Ruiz, M., Pestov, A. V., Sastre, A. M., Yatluk, Y., & Guibal, E. (2011). N-(2-(2-Pyridyl) ethyl) chitosan (PEC) for Pd (II) and Pt (IV) sorption from HCl solutions. // Cellulose, 18(2), 309-325.
3. Maksimova, Y. A., Dubenskiy, A. S., Davankov, V. A., Pavlova, L. A., Shigapov, I. V., Seregina, I. F., Bolshov, M. A. (2020). Conditions and mechanisms of noble metals ions sorption in the process of their preconcentration on the new polyvinylpyridine sorbents. // Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 151(8), 1291-1303.





Особенности протонирования соединений ферроцена с различными функциональными группами. Кинетика редокс-изомерии образовавшихся ферроценилкарбениевых ионов

Шуклина Н.Н.

Аспирант, 1 год обучения

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, Россия

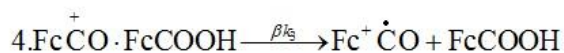
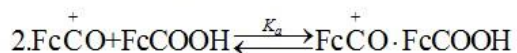
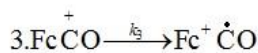
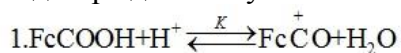
E-mail: natashashyklina97@gmail.com

Явление редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов, образующихся при протонировании производных ферроцена, – уникальное свойство этих соединений, и оно практически не изучено. В настоящем сообщении излагаются результаты спектрофотометрического изучения процесса протонирования ферроценилкарбоновой кислоты FcCOOH (1), ферроценилуксусной кислоты FcCH₂COOH (2), ацетилферроцена FcCOCH₃ (3), 1,2 –диацетилферроцена Fc(COCH₃)₂ (4) (МК) (Fc-ферроценил) хлорной кислотой (НХ) и кинетики редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов.

Показано, что выход карбокатионов при протонировании соединений (1-4) зависит от природы растворителя, уменьшаясь в ряду Diox ≈ MeCN >> EtOH ≥ Diox:H₂O (1:1) > ДМФА ≈ ДМСО, что объясняется влиянием специфической и неспецифической сольватации карбокатионов. Способность последних к редокс-изомерии характерна только для диоксана.

Установлено, что характер зависимостей скорости накопления катиона ферроцена в диоксане при редокс-изомерии карбокатионов от концентрации реагентов определяется природой МК и соотношением начальных концентраций МК и НХ. Скорость редокс-изомерии увеличивается с ростом концентрации кислоты, стремясь к предельному значению. Для соединения (4) эта зависимость является экстремальной вследствие наличия в нем двух протонируемых заместителей. Зависимость скорости редокс-изомерии от концентрации МК является экстремальной для всех соединений, что связано со стабилизацией карбокатиона по мере увеличения концентрации МК путем их координации в результате донорно-акцепторного взаимодействия.

Кинетический анализ схем протонирования (одна из которых приведена ниже) подтверждает полученные концентрационные зависимости.



Реакцию (2) необходимо учитывать при [МК]₀ >> [НХ]₀.

В соответствии со схемой зависимость скорости реакции от концентрации НХ и МК описывается уравнениями (1) и (2) соответственно.

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{k_3 K [\text{H}^+] [\text{FcCOOH}]_0}{[\text{H}_2\text{O}] + K [\text{H}^+]} \quad (1)$$

$$W_{\text{Fc}^+} = \frac{(k_3 + \beta k_3 K_a [\text{FcCOOH}]) K [\text{H}^+]_0 [\text{FcCOOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] + K [\text{FcCOOH}] + K K_a [\text{FcCOOH}]^2} \quad (2)$$

Здесь коэффициент β характеризует способность координированного карбокатиона к редокс-изомерии; 0 ≤ β < 1.

Из приведенной схемы видно, что протонирование соединений (1-4) можно рассматривать как специфическое окисление последних ионом водорода, который выступает не в роли одноэлектронного окислителя, а акцептора электронной пары локализованной на атоме кислорода функциональной группы и потому входит в состав конечных продуктов реакции – воды или гидроксидных групп.



Влияние высокого давления, температуры и среды на скорость реакции Дильса-Альдера тиобензофенона с циклопентадиеном и изопреном

Шулятьев А.А.

Аспирант, 1 год обучения

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

E-mail: chemistryalexey@rambler.ru

Реакция Дильса-Альдера – наиболее удобный метод синтеза шестичленных циклов, содержащих двойную связь. Эта синтетическая стратегия популярна до сих пор, так как она полностью экономична по атомам, протекает без образования побочных продуктов, региоспецифична. В настоящее время наиболее подробно изучены реакции с диенофилами с C=C связями. Однако данных о термодинамике и кинетике реакций с диенофилами с C=N и C=S связями крайне мало.

Ранее была изучена кинетика реакций Дильса-Альдера с участием соединений с C=S связью с серией диенов. [1]. Диены с C=S связью в реакции с различными диенами проявили высокую реакционную способность, а тиобензофенон и тиофлюоренон авторы назвали «супердиенофилами» [1, 2]. Однако не было изучено влияние растворителя, температуры и давления на скорость данных реакций.

Нами был проведен синтез тиобензофенона, получены значения констант скорости (k_2) и параметров активации (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) реакции тиобензофенона с циклопентадиеном в пяти растворителях в интервале давлений и температур.

Впервые были получены значения объема активации (ΔV^\ddagger) и объема реакции (ΔV_{r-n}): отношение $\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n} > 1$ показывает, что реакция протекает с образованием более компактного переходного состояния по сравнению с аддуктом реакции.

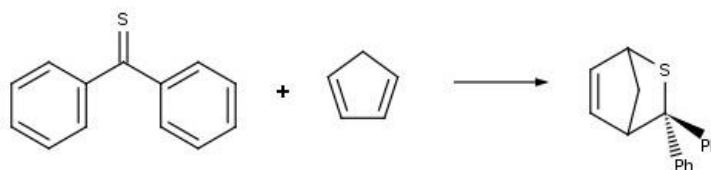


Рис. 1. Реакция тиобензофенона и циклопентадиена

Для реакции тиобензофенона с изопреном также были получены большие значения константы скорости и схожие значения объемных параметров (отношение $\Delta V^\ddagger/\Delta V_{r-n}$ также > 1). Полученные значения объемных параметров не дают никаких оснований предполагать, что механизм реакции Дильса—Альдера с участием связей C=S отличен от согласованного механизма в реакции Дильса—Альдера с участием связей C=C.

Литература

1. Rohr, U., Schartz, J., Sayer, J. Thio- and Selenocarbonyl Compounds as «Superdienophiles» in [4+2] Cycloadditions // Eur. J. Org. Chem. 1998. p. 2875–2883.
2. Huisgen, R., Fisera, L., Giera, H., Sustmann, R. Thiones as superdipolarophiles. Rates and equilibria of nitrene cycloadditions to thioketones // J. Am. Chem. Soc. 1995. №117. p. 9671–9678.

**Термодинамика процессов разупорядочения в сложном оксиде YBaCo₂O_{6-δ}****Яговитин Р.Е.**

Студент, 1 курс магистратуры

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, РоссияE-mail: roman.iagovitin@gmail.com

Сложные оксиды типа LnBaCo₂O_{6-δ}, где Ln – редкоземельный элемент, обладают уникальными физико-химическими свойствами, среди которых отдельное внимание заслуживает способность обмениваться кислородом с атмосферой при повышенных температурах. В настоящей работе изучено влияние температуры T и парциального давления кислорода в атмосфере p(O₂) на равновесное содержание кислорода в кобальтите иттрия – бария YBaCo₂O_{6-δ}.

Образец сложного оксида был получен по стандартной керамической технологии. Методом рентгенофазового анализа показано, что синтезированный образец является однофазным. Содержание кислорода в образце было определено методом термогравиметрического анализа и методом проточного реактора, описание которого приведено в работе [1]. Термогравиметрические измерения проводили с использованием термовесов DYNATHERM LP-ST (Rubotherm, Германия). Для изучения кислородной нестехиометрии оксида методом проточного реактора была сконструирована установка, состоящая из кварцевого реактора, соединенного с системой подачи газа, датчиком парциального давления кислорода и пенным расходомером. Образец сложного оксида помещали в центр реактора, нагревали до заданной температуры и обдували потоком воздуха до установления состояния равновесия между оксидом и атмосферой. Затем поток воздуха меняли на смесь потоков воздуха и азота в заданном соотношении, вследствие чего наблюдали релаксацию p(O₂) в системе до установления нового состояния равновесия. Полученные кривые релаксации p(O₂) использовали для расчета изменения содержания кислорода в оксиде. Изучение кислородной нестехиометрии оксида проводили в диапазонах T = 300–500 °C и lg(p(O₂)/атм) = -(0,63÷2,13).

Таблица 1. Результаты анализа дефектной структуры YBaCo₂O_{6-δ}

Реакция	$\Delta H_r^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S_r^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	R ²
$2Co_{Co}^{\cdot} + Y_Y^X + O_O^X \leftrightarrow 2Co_{Co}^X + \frac{1}{2} O_2 + (V_O^{\cdot} Y_Y^X)^{\cdot}$	27,6 ± 2,0	71,1 ± 2,2	0,992
$2Co_{Co}^X \leftrightarrow Co_{Co}^{\cdot} + Co_{Co}'$	18,7 ± 1,7	0	

Для теоретического описания полученной зависимости $\delta = f(T, p(O_2))$ была предложена модель дефектной структуры сложного оксида. На основании модели были рассмотрены реакции выделения кислорода из решетки оксида, диспропорционирования Co³⁺ и образования кластеров между атомами иттрия и кислородными вакансиями. Модельное уравнение вида $\lg(p(O_2)) = f(\delta, T)$ было получено из выражений констант равновесия указанных выше процессов, условий материального баланса и электронейтральности для структурных элементов сложного оксида. В результате верификации модельного уравнения были определены изменения термодинамических функций указанных квазихимических реакций. Результаты моделирования представлены в таблице 1.

Литература

1. Бычков С.Ф., Матвиенко А.А., Немудрый А.П., Старков И.А. Процесс выделения кислорода из SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} // Неорганические материалы. 2013, т. 49, №9. с. 984 – 990.



**Изучение гидратообразования в системе вода – ацетонитрил – метан****Ярахмедов М.Б., Мендгазиев Р.И.**

Студент, 1 курс магистратуры

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: murtazali99@bk.ru

В настоящее время процессы добычи и транспорта нефти и газа осложнены проблемой образования газовых гидратов. Это связано с наличием в потоке водной фазы и свободного либо растворенного в нефти газа, способных при определенных температурах и давлениях образовывать соединения включения [1].

Образование гидратов приводит к серьезным осложнениям при эксплуатации газовых месторождений и даже к крупным авариям. Предупреждение и предотвращение этих осложнений является актуальной научно-технической и производственной проблемой. Одним из самых распространенных методов предотвращения процесса образования гидрата является химический, в котором в качестве антигидратных реагентов выступают так называемые ингибиторы гидратообразования [1]. С другой стороны, газовые гидраты могут быть использованы в качестве контейнера для хранения и транспортировки газа. Кроме того, варьируя условия получения гидратов и тип гидратообразователя, можно достичь селективного связывания определенных компонентов в гидратное состояние, то есть проводить частичную переработку попутного газа непосредственно на промысле [2].

В рамках данной работы проводилось изучение физико-химического поведения систем с таким гидратообразователем как ацетонитрил. По литературным данным это соединение образует только двойной гидрат (например, с метаном) [3]. Информации по влиянию ацетонитрила на равновесные условия формирования гидратов и селективность связывания газов в литературе не встречается, что в свою очередь вызывает еще больший интерес в их изучении.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00178).

Литература

1. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. М.: ВНИИЭгазпром, 1990. - 214 с.
2. Eslamimanesh A. et al. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2012. – Т. 46. – С. 62-71.
3. Ripmeester J. A., Ratcliffe C. I. Xenon-129 NMR studies of clathrate hydrates: new guests for structure II and structure H // Journal of Physical Chemistry. – 1990. – Т. 94. – №. 25. – С. 8773-8776.





ПОДСЕКЦИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

III

ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ И РАДИКАЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ (ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, СПИНОВАЯ ХИМИЯ)

Жюри:

Цирлина Галина Александровна, *д.х.н. (председатель)*

Пуголовкин Леонид Витальевич, *к.х.н. (секретарь)*

Боровков Всеволод Игоревич, *д.ф.-м.н.*

Модестов Александр Давидович, *к.х.н.*

Никитина Виктория Андреевна, *к.х.н.*

Рязанцев Сергей Викторович, *к.х.н.*

Фельдман Владимир Исаевич, *д.х.н.*



Исследование геометрии проточных полей в мембранно-электродном блоке новой конструкции для ванадиевых проточных редокс-батарей

Абунаева Л.З.,^{1,2} Антипов А.Е.¹

Студент, 2 курс магистратуры

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

²Московский физико-технический институт,
Москва, Россия

E-mail: abunaeva_lily@mail.ru

В работе представлена конструкция ячейки для оптимизации геометрии проточных полей, а также типа мембраны и электродов с наименьшими материальными и временными затратами. Трехмерные проточные поля формируются совмещением пластин из доступной графитовой фольги со сквозными отверстиями необходимой формы. Такой подход позволяет быстро менять параметры проточного поля и проводить систематические испытания проточных редокс-батарей.

Исследованы поля «serpentine», «interdigitated» и «flow-through», выполненные из графитовой фольги толщиной 0.6-1 мм. В качестве контрольных образцов использовались ячейки с аналогичными полями, выполненными фрезерованием графитовых листов. Общий вид ячейки с полем «serpentine» представлен на рисунке 1.

Для каждого типа поля проведена серия измерений вольтамперной характеристики и многократной циклической зарядки-разрядки, использовался электролит состава 1M VOSO₄ в 4M H₂SO₄. Эффективность работы ячеек при различных плотностях тока отражена на рисунке 2.

Ячейка с полями из графитовой фольги геометрии «serpentine» показала максимальную плотность мощности, равную 734 мВт/см², при плотности тока 990 мА/см² без учета компенсации омических потерь. Это характеризует данную технологию изготовления полей как конкурентоспособную в сравнении с технологией изготовления проточных полей в пластинах из графита [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых докторов наук (МД-3844.2021.1.3)

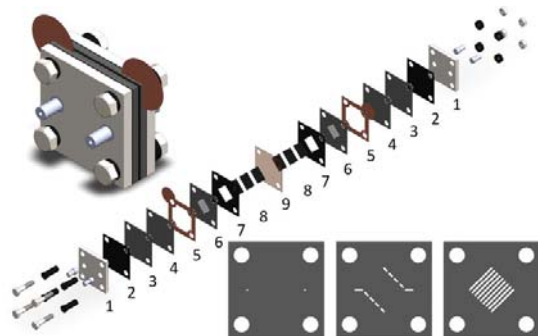


Рис. 1. Схема испытательной ячейки: 1 - торцевые пластины; 2, 7 - уплотнительные прокладки; 3,4,6 - пластины графитовой фольги со сформированными каналами; 5 - токоприемники; 8 – электроды; 9 - протонообменная мембрана

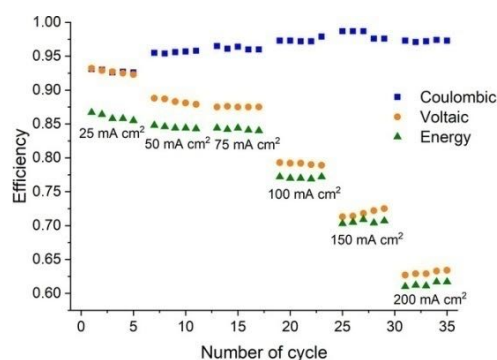


Рис. 2. Характеристики ячейки с проточными полями из графитовой фольги при циклировании на разных плотностях тока без учета компенсации омических потерь (скорость прокачки электролита 50 мл/мин)

Литература

1. Pichugov R., Konev D., Petrov M., Antipov A., Loktionov P., Abunaeva L., Usenko A., Vorotyntsev M. Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries // Chempluschem. 2020, V. 85, p. 1919–1927.

**NanoArt как способ взаимодействия химии и искусства****Атангулова А.Д.***Студентка 1 курса бакалавриата**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
факультет «Машиностроительные технологии», Москва, Россия**E-mail: www.aatangulova@mail.ru*

Наука и искусство на первый взгляд совершенно разные области жизни. Но, несмотря на их различие, между ними есть общее. Одним из источников объединения этих областей является направление NanoArt, которое находится на границе искусства и науки. NanoArt — это вид изобразительного искусства, произведения которого имеют микро- и наноразмер. Они выполняются под действием химических или физических процессов обработки материалов и получения фотографий нанообразов с помощью электронного микроскопа. Одной из особенностей наноарта является эстетическая визуализация науки, то есть эмоциональное восприятие человеком результатов научной деятельности, сближение человека ненаучной направленности с наукой через видимое изображение, которое скрыто от его глаз в повседневной жизни.

Основой нашей работы стал раздел электрохимии – гальваника, которая представляет собой метод покрытия одного токопроводящего материала каким-либо металлом путём электролиза. Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании электрического тока, подаваемого от внешнего источника через раствор или расплав электролита [1]. Изменяя основные параметры осаждения гальванического покрытия, а также температуру при промывке и сушке подложки с нанесенным покрытием, можно достигать разнообразные цветовые эффекты.

Для расширения доступности науки через искусство и привлечения внимания к деятельности ученых большего числа людей, можно применять наноарт в промышленности. Для этой цели была разработана серия рисунков «Калейдоскоп», готовая к дальнейшему использованию (рис.1).

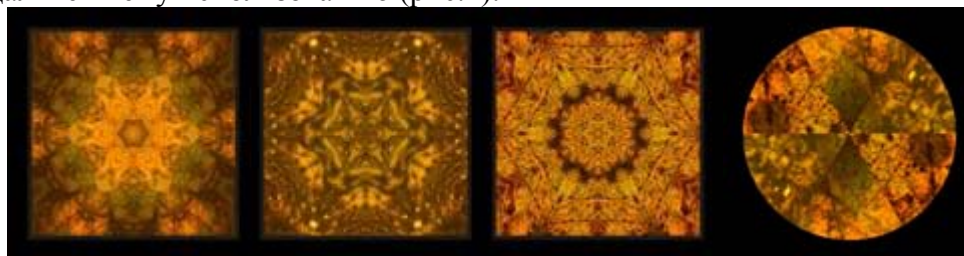


Рисунок 1. Серия рисунков «Калейдоскоп»

Примеры использования работ в промышленности представлены на рисунке 2.



Рисунок 2. Возможные виды готовой продукции в промышленности

Наиболее интересные фотографии получались в местах, подверженных воздействию тока наиболее высокой плотности, где появляется более рыхлый осадок, склонный к окислению с цветовым перепадом, который проявляется наиболее ярко.

Литература

1. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н. Химия: Учебник. М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2004. 748 с.





Влияние полиэлектролита на протолитические реакции в основном и возбуждённом состоянии в иммобилизованной среде

Афанасьев А.К., Наумова А.О., Мельников П.В.

Студент, 1 курс магистратуры

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

E-mail: andrey0830@yandex.ru

Датчики на основе флуоресценции и визуализирующие агенты (зонды) важны для селективного контроля в биологии, физиологии, фармакологии. Наиболее востребованы рН, O₂, CO₂ и другие физиологически важные показатели. Флуоресцентные сенсоры кислотности среды, использующие фотоперенос протона, являются особенно привлекательными благодаря их уникальным свойствам, включающим возможность проведения рациометрических (т.е. по соотношению полос в спектре флуоресценции) измерений без внесения референсного индикатора и малому времени отклика. Как правило, иммобилизация приводит к сдвигу рK_a перехода, и изучение физико-химических основ таких процессов является актуальным [1].

В работе исследована возможность создания проточного сенсора, в котором индикаторный краситель, типичная фотокислота (динатриевая соль 2-нафтол-3,6,8-трисульфокислоты), образует поверхностную соль с катионным полиэлектролитом – полидиаллилдиметиламмония хлоридом (ПДДА).

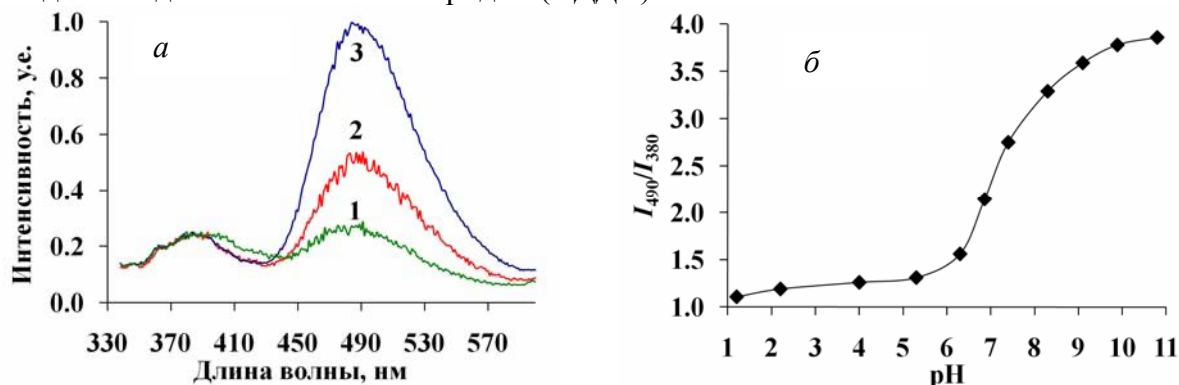


Рис. 1. *a* – нормированные спектры флуоресценции. 1 – рН = 1.2, 2 – рН = 6.86, 3 – рН = 10.8; *б* – изменение соотношения интенсивностей пиков депротонированной и исходной форм индикатора I_{490}/I_{380}

Зависимость спектра флуоресценции системы от рН представлена на рис. 1. Видно, что отношение амплитуд пиков исходной ($\lambda=380$ нм) и депротонированной ($\lambda=490$ нм) форм сильно меняется при варьировании рН.

Специфическое взаимодействие положительно заряженных центров полимера с отрицательно заряженными сульфогруппами индикатора приводит к частичной или полной компенсации отрицательного заряда. В результате смещается рK_a реакции в основном состоянии, но смещения рK_a* не наблюдается, как и в ранее исследованных системах с полиэлектролитом в растворе [2]. Таким образом, непосредственного воздействия формируемого ПДДА заряженного поля на процесс фотопереноса протона не выявлено.

Литература

1. Gerasimova M.A., Tomilin F.N., Malyar E.Yu., Varganov S.A. Fluorescence and photoinduced proton transfer in the protolytic forms of fluorescein: Experimental and computational study // *Dyes and Pigments*. 2020, V.173. p. 107851.
2. Mugabutaeva A.S., Naumova A.O., Melnikov P.V., Zaytsev N.K. Features of protolytic reactions in the ground and excited states in the presence of cationic polyelectrolyte // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021, V. 1093. p. 012021.





Исследование электрохимических характеристик гомогенной мембраны МФ-4СК допированной оксихлоридом циркония в растворах электролитов

Ачох А.Р., Глухарев А.С.

Студент, 3 курс бакалавриата

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: alexanderglukharev99@gmail.com

Одними из ключевых составляющих в процессах электродиализа и предподготовки воды являются ионообменные мембраны. На ряду с этим все большую популярность ионообменные мембраны набирают в процессах концентрирования, где селективность к определенным сортам ионов играет ключевую роль. Проблема создания селективных мембран является одной из актуальных задач современной мембранной науки [1-2]. Наиболее простым и перспективным способом изменить свойства мембран является химическая модификация.

Цель данной работы являлось исследование электрохимических характеристик гомогенной мембраны МФ-4СК объемномодифицированной оксихлоридом циркония в растворах сильных электролитов.

Объектами исследования явились гомогенные мембраны МФ-4СК объемномодифицированные оксихлоридом циркония. Концентрация оксихлорида циркония была равна 2% в пересчете на сухую мембрану. Исследования проводились на установке с вращающимся мембранным диском (ВМД), который позволяет поддерживать постоянную толщину диффузионного слоя, а также позволяет непрерывно определять состав анодной камеры. В качестве рабочего использовалась смесь хлорида натрия и хлорида кальция ($\text{NaCl} - 0,015 \text{ M}$, $\text{CaCl}_2 - 0,0075 \text{ M}$). Гитторфовские числа переноса по каждому иону определялся с помощью жидкостного ионного хроматографа Аквилон Стайер. Для этого пробу известного объема концентрировали в анодной камере вращающегося мембранного электрода с фиксацией времени и силы тока.

Проведенный сравнительный анализ зависимостей предельного тока от скорости вращения ВМД исходной мембраны МФ-4СК и модифицированной оксихлоридом циркония показал, что введение неорганического допанта не приводит к изменению значения предельного тока. Природа возникновения предельного тока остается внешнедиффузионной.

Проведенные эксперименты показали, что введение в объем мембраны оксихлорида циркония приводит к увеличению селективности по ионам натрия на 15%. При этом коэффициент селективности при низких плотностях тока (2 mA/cm^2) по ионам кальция снижается с 1,35 до 1,15. Стоит отметить, что при достижении предельного тока селективные свойства модифицированной мембраны стремятся к теоретическому пределу равному 0,89.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №19-13-00339

Литература

1. Mulyati, S., Takagi R., Fujii A., Ohmukai Y., Matsuyama H. // J. Membr. Sci. 2013, V. 431. p. 113.
2. Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2018, V. 555. p. 429.



Радиолитическая трансформация имидазолиевых ионных жидкостей**Бармина А.И.,¹ Кривобородов Е.Г.¹**

Студент, 2 курс магистратуры

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Институт химии и проблем устойчивого развития, Москва, Россия

E-mail: anastasia_barmina1997@mail.ru

Изучение поведения ионных жидкостей под воздействием ионизирующего излучения является актуальным научным направлением, связанным с потенциальной возможностью использования ионных жидкостей в качестве растворителей в процессах с участием радиоактивных материалов [1-3].

Ранее в ряде работ отмечалось радиационно-индуцированное изменение цвета имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием γ -излучения. Результаты комплекса методов физико-химического анализа свидетельствуют о высокой радиационной стабильности ионных жидкостей, так как выход их радиолитических продуктов не велик, и составляет менее 1% [1-3]. Однако, механизм радиолитической деградации имидазолиевых ионных жидкостей так и не был идентифицирован, в следствии чего основной целью данной работы являлось выдвижение гипотезы с установлением механизма трансформации имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием γ -излучения.

В работе исследовалось поведение ионных жидкостей трифторметансульфоната 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim][OTf]$ и тетрафторбората 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim][BF_4]$ под влиянием γ -излучения (550 кГр).

Результаты ИК и ЯМР спектроскопии подтверждают ранее сформулированные в известных литературных источниках выводы о высокой радиолитической устойчивости имидазолиевых ионных жидкостей, так как никаких заметных изменений в спектрах исследуемых образцов до и после облучения γ -квантами зафиксировано не было. Данные УФ-спектроскопии позволяют заключить, что трансформация ионных жидкостей, исследуемых в работе, протекает за счет катионной части, о чем свидетельствует наличие одинаковых полос поглощения в УФ-спектрах образцов, подвергнутых γ -облучению несмотря на их различные анионы (тетрафторборат и трифторметансульфонат).

Сопоставление УФ-спектров облученных $[C_4mim][OTf]$, $[C_4mim][BF_4]$ и некоторых имидазолинов [4] позволяет выдвинуть предположение о трансформации имидазолиевых катионов исследуемых ионных жидкостей в имидазолиновые структуры с сохранением противоионной части (схема 1).

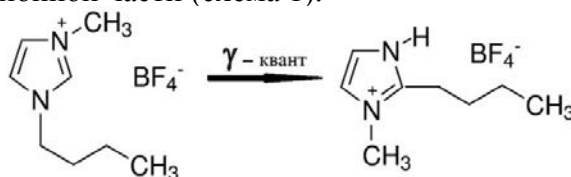


Схема 1. Трансформация катиона 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия под воздействием γ -излучения (550 кГр).

Литература

1. Allen D., Baston G., Bradley A.E. An investigation of the radiochemical stability of ionic liquids // *Green Chemistry*. 2002, №4. p. 152-158.
2. Berthon L., Nikitenko S.I., Bisel I. Influence of gamma irradiation on hydrophobic room-temperature ionic liquids $[BuMeIm]PF_6$ and $[BuMeIm](CF_3SO_2)_2N$ // *Dalton Transactions*. 2006, №21. p. 2526-2534.
3. Wang Y., Peng J. Huang W. A new strategy for identifying the water-insoluble radiolytic products of BPC₆/ionic liquids and accessing their influence on the Cs extraction // *Radiation Physics and Chemistry*. 2019, №165. p. 130-134.
4. Lestari I.I., Rahayu D.U.C., Nurani D.A., Krisnandi Y.K., Budianto E. Ethylenediamine-derived imidazoline synthesis using MAOS (Microwave Assisted Organic Synthesis) method // *AIP Conference Proceedings*. 2019, №2168(1). p. 020066.



Кальций-селективные твердоконтактные кулонометрические сенсоры на основе нейтрального ионофора

Бондарь А.В.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: amiyami67@mail.ru

Кальций является одним из важнейших составляющих крови. В клиническом анализе часто нужно определять не общее содержание кальция, доступное многим аналитическим методам, а концентрацию ионизированного кальция, которая коррелирует с его активностью [1]. Для этого применяют потенциометрические сенсоры – ионоселективные электроды (ИСЭ) [2]. Но потенциометрические измерения не обеспечивают достаточной точности, относительная погрешность определения Ca^{2+} составляет 4-8%. Недавно предложено использовать ИСЭ в хроноамперометрическом (кулонометрическом) режиме измерений: потенциал ИСЭ как целого искусственно поддерживают постоянным, изменение состава раствора и, соответственно, потенциала на границе мембрана-раствор, приводит к протеканию тока, который регистрируют [3-5]. Кулонометрический сигнал получают интегрированием тока, что позволяет снизить погрешность анализа.

В данной работе режим хроноамперометрических измерений применён к электродам, селективным к ионам Ca^{2+} . Были изготовлены твердоконтактные электроды, представлявшие собой стержни из стеклоуглерода в тефлоновых корпусах, со слоем электрополимера полиэтилендиокситиофена (PEDOT), допированного полистиролсульфонатом (PSS). Электрополимеризацию проводили из смешанного водно-ацетонитрильного раствора соли NaPSS и мономера EDOT, что упростило процесс изготовления электродов. Поверх слоя PEDOT-PSS формировали Ca^{2+} -селективную мембрану, содержащую нейтральный ионофор диэтил N,N'-[(4,5)-4,5-диметил-1,8-диокса-3,6-диоксаоктаметил]бис(12-метиламинододеканат), ионообменник тетракис(4-хлорфенилборат)калия, ПВХ и пластификатор 2-нитрофенилоктиловый эфир.

В потенциометрическом режиме ИСЭ проявили Нернстовский отклик на ионы Ca^{2+} в пределах 10^{-1} – 10^{-6} М. В режиме хроноамперометрических измерений удаётся проводить измерения в диапазоне 0.25 – 8 мМ, что перекрывает физиологический диапазон концентраций ионизированного кальция в крови (1.16 – 1.32 мМ). Режим хроноамперометрических измерений был модифицирован нами в сравнении с предложенным в работе [3], что позволило получать более узкие и воспроизводимые пики тока. Впервые установлено, что в данном режиме электроды способны зафиксировать изменение концентрации ионов Ca^{2+} порядка 1%. Также впервые были проведены измерения в модельных растворах крови, содержащих бычий сывороточный альбумин, связывающий ионы Ca^{2+} , и в сыворотке крови.

Литература

1. Lewenstam A, Routines and Challenges in Clinical Application of Electrochemical Ion-Sensors // *Electroanalysis*. 2014, V. 26. p. 1171-1181.
2. Михельсон К.Н., Пешкова М.А.. Химические сенсоры на основе ионофоров: Достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2015, V. 84. p. 555-578.
3. Hupa E., Vanamo U., Bobacka J.. Novel Ion-to-Electron Transduction Principle for Solid-Contact ISEs // *Electroanalysis*. 2015, V. 27. p. 591-594.
4. Han T., Mattinen U., Bobacka J.. Improving the Sensitivity of Solid-Contact Ion-Selective Electrodes by Using Coulometric Signal Transduction // *ACS Sens.* 2019, V. 4. p. 900-906.
5. Han T., Mousavi Z., Mattinen U., Bobacka J.. Coulometric response characteristics of solid contact ion-selective electrodes for divalent cations // *J. Sol. State Electrochem.* 2020, V. 24. p. 2975-2983.





Плотность тока обмена на границе Al / хлоралюминатная ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий хлорид

Бороздин А.В.,¹ Эльтерман В.А.²

Студент, 1 курс магистратуры

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра технологии электро-химических производств, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: alix_1998@bk.ru

Алюминий-ионный аккумулятор (АИА) открывает большие перспективы в аккумуляторной промышленности. АИА обладает сверхвысокой скоростью заряда и разряда, низкой стоимостью, высокой пожаробезопасностью и экологичностью, по сравнению с другими химическими источниками тока [1].

С точки зрения стоимости, электрохимической стабильности и температурного диапазона существования электролита в жидком состоянии наиболее подходящим электролитом для АИА считается хлоралюминатная ионная жидкость (ИЖ) состава AlCl_3 –1-этил-3-метилимидазолий хлорид ([EMIm]Cl). В зависимости от молярной концентрации AlCl_3 (x_{Al}) расплав может проявлять как кислотные ($x_{\text{Al}} > 0.5$), так и основные ($x_{\text{Al}} < 0.5$) или нейтральные ($x_{\text{Al}} = 0.5$) свойства по Льюису [2].

Для понимания механизма работы анодного полуэлемента АИА, плотности тока обмена на границе алюминия с ИЖ AlCl_3 –[EMIm]Cl были определены кулоностатическим методом [3]. Измерения проводили в симметричной трехэлектродной электрохимической ячейке $\text{Al}|\text{AlCl}_3$ –[EMIm]Cl|Al с алюминиевым электродом сравнения внутри перчаточного бокса UniLab MBraun с атмосферой сухого аргона ($\text{O}_2 < 0.1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm). Торцевой рабочий электрод, электрод сравнения и противозлектрод были изготовлены из высокочистого алюминия марки А5N.

Результаты измерений представлены на рисунке 1. Как видно из графика в данном концентрационном диапазоне плотность тока возрастает с ростом концентрации AlCl_3 .

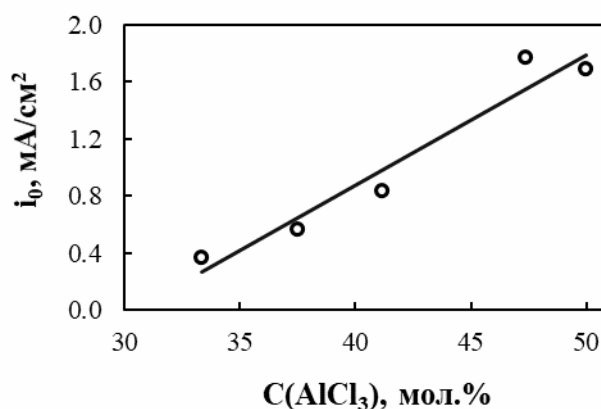


Рисунок 1 – Зависимость плотности токов обмена от концентрации AlCl_3 на границе $\text{Al}|\text{AlCl}_3$ –[EMIm]Cl

Литература

1. Lin M-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // Nature. 2015, №520. p. 324–328.
2. Elterman V.A., Shevelin P.Y., Chizhov D.L., Yolshina L.A., Il'ina E.A., Borozdin A.V., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Rusinov G.L. Development of a novel 1-trifluoroacetyl piperidine-based electrolyte for aluminum ion battery // Electrochimica Acta. 2019, №323. p.134806.
3. Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. М.: МГУ. 1965.





Химическая генерация возбужденных ионов церия $*\text{Ce}^{3+}$ в элементарном акте восстановления Ce^{4+} сольватированным электроном

Василук К.С., Якупова С. М.

Аспирант 3 года обучения

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: kristina.vasiluk@inbox.ru

Сонохемилюминесценция (СХЛ) – разновидность люминесценции, возникающей при ультразвуковом облучении растворов вследствие протекания химических реакций с участием продуктов разложения кавитационной плазмы и присутствующих в растворе веществ [1]. Среди известных сонохимических реакций особое внимание привлекают хемилюминесцентные реакции с участием сольватированного электрона (e_s). Эта фундаментальная частица является сильным восстановителем ($E_{\text{ок}} = -2.9$ В), поэтому редокс-реакции с участием e_s часто сопровождаются генерацией продуктов реакции в электронно-возбужденном состоянии [2]. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования однопузырьковой сонохемилюминесценции (ОПСХЛ) Ce^{3+} в растворах CeCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в воде и этиленгликоле [3]. Выбор иона церия в качестве люминесцентного индикатора для поиска СХЛ продиктован соображениями высокой экзотермичности гипотетической реакции восстановления Ce^{4+} сольватированным электроном и вероятным образованием в ней $*\text{Ce}^{3+}$, обладающего высоким квантовым выходом фотолюминесценции (~100 % в воде).

Сольватированный электрон в изученных хемилюминесцентных системах – CeCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в воде и этиленгликоле – образуется при инъекции электронов из неравновесной плазмы, периодически генерируемой в движущемся пузырьке, возникающем при сонолизе растворов [2]. На основании изучения спектров ОПСХЛ, фотолюминесценции и поглощения растворов CeCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, а также действия на ОПСХЛ акцепторов e_s и OH^\bullet (H^+ , Br^-) установлено, что эмиттером ОПСХЛ является электронно-возбужденный ион трёхвалентного церия $*\text{Ce}^{3+}$, а ключевой элементарной стадией обнаруженной СХЛ – акт его восстановления сольватированным в воде или этиленгликоле электроном: $\text{Ce}^{4+} + e_s \rightarrow *\text{Ce}^{3+}$. Обнаружено, что при замене e_s на H в изученных хемилюминесцентных системах наблюдается тушение ОПСХЛ. Данный факт свидетельствует, о том что несмотря на термодинамическую вероятность протекания реакции $\text{Ce}^{4+} + \text{H} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, генерация $*\text{Ce}^{3+}$ в ней не происходит.

Таким образом, в настоящей работе обнаружен пример нового фундаментального свойства ионов лантанидов – хемилюминесценции с генерацией $*\text{Ln}^{(n-1)+}$ при восстановлении Ln^{n+} сольватированным электроном. Возбужденный ион Ce^{3+} – сильный восстановитель ($E_{\text{ок}} = -2.9$ В для $*\text{Ce}^{3+}$), поэтому обнаруженная СХЛ предопределяет возможность использования ультразвуковой генерации $*\text{Ce}^{3+}$ в органическом синтезе и металлокомплексном катализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90199).

Литература

1. Nikitenko S.I., Pflieger R. Toward a new paradigm for sonochemistry: Short review on nonequilibrium plasma observations by means of MBSL spectroscopy in aqueous solutions // Ultrason. Sonochem. 2017, V. 35. p. 623-630.
2. Sharipov G.L., Yakshembetova L.R., Abdrakhmanov A.M., Gareev B.M. Sonochemiluminescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ in aqueous solutions. Evidence of the formation of hydrated electrons during the single-bubble sonolysis in a neutral aqueous medium // Ultrason. Sonochem. 2019, V. 58, p. 104674.
3. Sharipov G.L., Gareev B.M., Vasilyuk K.S., Galimov D.I., Abdrakhmanov A.M. New sonochemiluminescence involving solvated electron in $\text{Ce}(\text{III})/\text{Ce}(\text{IV})$ solutions // Ultrason. Sonochem. 2021, V. 70, p. 105313.



**Электрохимические свойства LiMn_2O_4 в водных цинковых электролитах****Волков Ф.С., Каменский М.А.**

Студент, 3 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sokkorat@mail.ru

Несмотря на широкое распространение литий-ионных аккумуляторов в современной технике, их существенными недостатками являются малые запасы и дороговизна лития, а также высокая взрывоопасность. Вследствие этого, актуальными становятся разработки новых классов безопасных металл-ионных аккумуляторов с применением иных металлов, в частности, цинка [1]. Рассматриваются два типа водных металл-ионных аккумуляторов с цинковым анодом: цинк-ионных аккумуляторов (происходит миграция только ионов Zn^{2+}) и цинк-гибридных аккумуляторов (наблюдается перемещение ионов Zn^{2+} с одновременным транспортом другого иона, например, Li^+).

Примером гибридного аккумулятора является система $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Zn}$, где происходит интеркаляция и деинтеркаляция ионов лития в структуру LiMn_2O_4 (LMO) с параллельным осаждением/растворением цинка на аноде. Подобные аккумуляторы отличаются высоким потенциалом окисления (≈ 1.9 В отн. Zn/Zn^{2+}), но малой стабильностью в ходе длительного заряд/разряда. Для цинк-ионных аккумуляторов в качестве катода используется цинк-марганцевая шпинель ZnMn_2O_4 , обладающая сходной с LMO кристаллической решеткой. Кроме того, ионы Li^+ и Zn^{2+} имеют близкие радиусы (0.076 нм и 0.074 нм, соответственно), и есть сообщения о том, что катионы цинка способны заместить катионы лития в кристаллической решетке материала [2].

Данная работа посвящена исследованию свойств LiMn_2O_4 в двух электролитах, содержащих ионы Zn^{2+} . Электродный материал на основе LMO был приготовлен путем смешения электроактивного компонента с углеродной сажей и поливинилиденфторидом в соотношении 80:10:10. Полученная гомогенная суспензия была нанесена на стальную подложку и высушена при 80 °С под вакуумом. Электрохимические тесты проводились методами циклической вольтамперометрии в трехэлектродных ячейках в водных растворах 2 М ZnSO_4 и смеси 1 М ZnSO_4 / 2 М Li_2SO_4 . Исследования методом гальваностатического заряд/разряда проводились в диапазоне токов 0.2 – 5 С (ток 1 С = 115 мА/г) в растворе 1 М ZnSO_4 / 2 М Li_2SO_4 .

Методом циклической вольтамперометрии показано, что в растворе 2 М ZnSO_4 происходит первичное окисление LMO до MnO_2 , однако обратного процесса восстановления не происходит. Таким образом, замещения лития на цинк в структуре LMO в ходе электрохимического восстановления не происходит.

Методом гальваностатического заряд/разряда установлено, что в растворе, содержащем ионы Li^+ и Zn^{2+} , наблюдаются характерные для LMO окислительно-восстановительные реакции, наблюдаемые в чистых литиевых электролитах. Достигаемая величина удельной емкости при высоком токе разряда (5 С) составила 87 мАч/г.

Исследования методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены с использованием оборудования РЦ Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии». Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 21-53-53012.

Литература

1. Song M. et al. Recent advances in Zn-Ion batteries // Adv. Funct. Mater. 2018, V. 28, №41. p. 1–27.
2. Han J. et al. Green and low-cost acetate-based electrolytes for the highly reversible zinc anode // J. Power Sources. Elsevier B.V. 2021, V. 485. p. 229329.





Исследование воздействия лазерной обработки и ингибиторов коррозии на медь и ее сплавы

Гайдукова С.К., Решетников С.М.

Студент 4 курса бакалавриата

Удмуртский государственный университет, институт математики, информационных технологий и физики, факультет химии, физики и механики материалов, Ижевск, Россия

E-mail: gaidukova.sonya@gmail.com

В настоящее время одним из ведущих требований, предъявляемых к материалам, применяемым для изготовления деталей и элементов оборудования, является долговечность и высокая надежность эксплуатации. Для обеспечения этого металлы и сплавы должны характеризоваться высокими функциональными свойствами, в том числе, коррозионная стойкость. Антикоррозионные свойства определяются, в частности, наличием на поверхности защитных покрытий, которые сокращают воздействие на металл агрессивной среды [1]. В связи с этим целесообразна такая обработка поверхности металла, которая приводила бы к созданию новых или модификации имеющихся естественных защитных слоев [2].

В работе используются электрохимические методы исследования. В ходе выполнения экспериментов применяются несколько режимов лазерной обработки и различные ингибиторы коррозии [3].

Потенциометрическими методами показано повышение коррозионной стойкости меди и ее сплавов, подвергнутых лазерному воздействию с целью создания поверхностных оксидных слоев, как в среде воздуха, так и в инертной среде. Уменьшение анодных токов в области условно активного растворения достигает двукратного значения, а в области пассивного состояния – токи анодного растворения примерно в 2,5 раза меньше по сравнению с образцом меди в исходном состоянии (рис.1). Так же сформированы данные о влиянии ингибиторов (БТА и МБТА) на

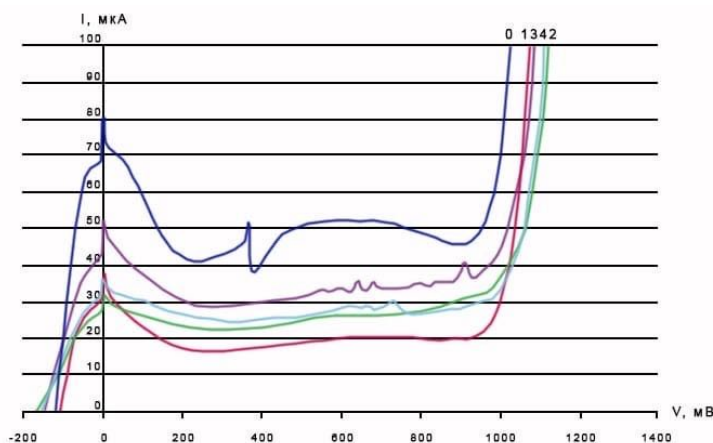


Рис.1

коррозионно-электрохимическое поведение меди и ее сплавов. Оба ингибитора повышают антикоррозионные свойства меди и ее сплавов. При малых концентрациях лучшее воздействие оказывается на образцы без обработки, а при повышении концентрации в разы увеличивается коррозионная стойкость образцов, обработанных лазерным излучением.

Литература

1. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993. 416 с.
2. Арзамасова Б.Н. Материаловедение М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 646с.
3. Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М., Бакиева О.Р. Влияние имплантации кислорода на коррозионно-электрохимические свойства железа // Коррозия: материалы, защита. 2015, №10. С. 1.





Исследование электровосстановления бромат-аниона в кислых средах в хроноамперометрическом режиме

Гончарова О.А.

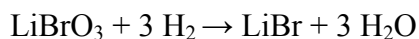
Аспирант, 1 год обучения

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

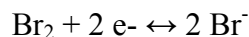
E-mail: olla.gonchar@mail.ru

Разработка новых электрохимических источников тока позволяет расширить возможности традиционной энергетики. Перспективным направлением электрохимической энергетики являются проточные редокс-батареи, позволяющие генерировать электричество в результате реакции энергоёмких жидких реагентов. Использование броматов в качестве окислителей позволило бы добиться высоких показателей энергоёмкости для проточной редокс батареи.

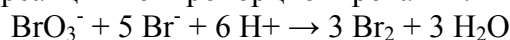
До недавнего времени бромат-анион не рассматривался в качестве реагента для электрохимических источников тока по причине неэлектроактивности этого реагента в области положительных (против н.в.э.) потенциалов даже на каталитически активных электродах. Несколько лет назад в работе [1] была показана возможность электровосстановления бромат-анионов в кислых средах в присутствии следовой концентрации брома на немодифицированных углеродных электродах. В таком случае целевой брутто-процесс



протекает через каталитический цикл, состоящий из гетерогенной реакции на поверхности электрода:



и необратимой гомогенной реакции конпропорционирования:



Указанный процесс показывает автокаталитические черты и по аналогии с электрохимическим редокс-медиаторным катализом (ЕС') был назван механизмом редокс-медиаторного автокатализа (ЕС'') [1].

В работе [2] была проверена применимость математической модели механизма ЕС'' в стационарных условиях и найдены основные транспортные и кинетические характеристики системы.

Для описания функционирования водородно-броматной батареи в условиях, приближенных к реальности, а также для оценки применимости нестационарных электрохимических методов для исследования броматной полуреакции представляет интерес постановка и решение задачи электровосстановления броматов в нестационарном режиме, что и определило цель данной работы.

В ходе исследования была получена серия экспериментальных хроноамперограмм процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде с различным содержанием бромид-анионов на платиновом электроде. В результате решения системы нестационарных уравнений с помощью полученных экспериментальных данных были установлены кинетические характеристики процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-63-46041.

Литература

1. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Tolmachev Y.V. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC'' mechanism. Theory for stationary 1D regime // *Electrochim. Acta*. 2015, V. 173. p. 779.
2. Гончарова О.А., Глазков А.Т., Лизгина К.В. Электровосстановление бромат-аниона на микроэлектроде при избытке кислоты: решение обратной кинетической задачи // *Доклады Академии наук*. 2019, Т. 484. №3. с. 43-47.



**Моделирование работы метанольного топливного элемента: электрохимические процессы в мембранно-электродном блоке****Дерендяев М.А.^{1,2}, Яльмаев А.Б.^{1,2}, Корякин Д.В.^{1,2}, Филалова Э.М.^{1,2}, Герасимова Е.В.²***Студент, 4 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*²*Центр компетенций НТИ при ИПХФ РАН, Черноголовка, Московская область, Россия**E-mail: derendyaevm1@mail.ru*

Технология топливных элементов имеет огромный потенциал. Одним из перспективных типов топливных элементов являются низкотемпературные прямые метанольные топливные элементы. Топливные элементы могут стать основой энергетической системы будущего. Для достижения этого необходимо понижение себестоимости и увеличение срока службы топливных элементов. Решением является понимание механизма массо- и теплопереноса и электрохимических реакций в топливной ячейке.

Для прогнозирования работы прямого метанольного топливного элемента в данной работе была поставлена следующая цель: определение влияния нагрузок анодного и катодного катализаторов в метанольном топливном элементе путём математического моделирования методом конечных элементов с использованием программного обеспечения для мультифизического моделирования Comsol Multiphysics

В работе рассматривалась двумерная модель топливного элемента, состоящая из: анодного канала, анодного газодиффузионного слоя, анодного каталитического слоя, протонообменной мембраны, катодного каталитического слоя, катодного газодиффузионного слоя, катодного канала, объединённых по принципу «бутерброда». В модели описывались следующие физико-химические процессы: реакция электроокисления метанола на аноде [1]; реакция электровосстановления кислорода на катоде [2]; взаимная диффузия кислорода, азота и паров воды на катодной стороне; поток газовой фазы на катодной стороне; взаимная диффузия метанола и растворённого углекислого газа в водном растворе метанола на анодной стороне; поток жидкости (раствора метанола) на анодной стороне [3].

В результате моделирования получены распределения концентрации кислорода на катодной стороне и концентрации метанола на анодной при различных значениях разности потенциалов между катодом и анодом. Так же были определены электрохимические характеристики метанольной топливной ячейки при различных толщинах каталитических слоёв (соответственно, и при различных нагрузках катализатора). Вариация каталитических слоёв позволяет определить вклад катодной и анодной реакций в общую.

Анализ результатов показал, что в метанольном топливном элементе вклады перенапряжений катодной и анодной реакций в общее перенапряжение отличаются незначительно. Согласно результатам моделирования, для уменьшения стоимости единицы мощности спиртового топливного элемента выгоднее использовать катодные и анодные катализаторы с нагрузкой в соотношении 1:2, соответственно.

Работа частично выполнена по теме Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

1. Colpan C.O., Fung A., Hamdullahpur F. 2D modeling of a flowing-electrolyte direct methanol fuel cell // Journal of power sources. 2012, V. 209. p. 301-311
2. Allen J. Bard, György Inzelt, Fritz Scholz. Electrochemical Dictionary / Allen J. Bard, György Inzelt, Fritz Scholz. Berlin: Springer, 2008. 991 P.
3. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии / А.М. Сухотин. Л.: Химия, 1981. 488 с.



**Электроосаждение композиционных покрытий никель–хром–оксид графена****А.С. Джумиева¹, В.Н. Целуйкин²***Аспирант 1 года обучения*¹*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
Саратов, Россия*²*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного
технического университета им. Гагарина Ю.А.,
Энгельс, Россия**E-mail: aselka2796@gmail.com*

Функциональные свойства гальванических металлов и сплавов можно улучшить, внедряя в их матрицу различные дисперсные частицы. Для этого используется метод осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Интерес в качестве дисперсных фаз, используемых при получении КЭП, представляют графит и его производные, в частности, оксид графена (ОГ).

Цель настоящей работы – получить КЭП никель–хром–ОГ, исследовать процесс их электроосаждения, структуру и физико-механические свойства данных покрытий.

Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель–хром и композиционных покрытий на его основе показывают, что введение оксида графена в электролит сплавообразования облегчает катодный процесс: сплав в присутствии дисперсных частиц выделяется на катоде при менее отрицательных потенциалах. Токи электроосаждения КЭП никель–хром–ОГ увеличиваются по сравнению с покрытиями чистым сплавом, что свидетельствует о возрастании скорости катодного процесса. При осаждении сплава никель–хром в гальваностатическом режиме также наблюдается сдвиг потенциалов в положительную сторону при введении в электролит дисперсной фазы ОГ.

Из начальных участков E , t – кривых были определены значения поляризационной ёмкости процесса электроосаждения сплава никель–хром и КЭП на его основе. Поляризационная ёмкость композиционных покрытий снижается по сравнению с чистыми никель–хромовыми осадками. Данный эффект можно объяснить увеличением размеров двойного электрического слоя при вхождении в него частиц оксида графена.

При переходе от чистого сплава никель–хром к КЭП никель–хром–ОГ меняется микротопография поверхности. Композиционное покрытие обладает упорядоченной мелкозернистой структурой, является плотным и равномерным, тогда как на никель–хромовом сплаве без дисперсной фазы наблюдаются микротрещины. Вероятно, на катодной поверхности частицы ОГ выступают в качестве центров кристаллизации, определяя формирование и дальнейший рост электролитического осадка.

Исследование КЭП никель–хром–ОГ методом лазерного микроспектрального анализа показало, что содержание углерода в них увеличивается по мере продвижения от подложки к поверхности. В поверхностных слоях изученных покрытий возрастает содержание хрома, что должно сказываться на их твердости. Действительно, с ростом катодной плотности тока происходит увеличение микротвердости никель–хромовых сплавов. Вероятно, это обусловлено включением в осадки водорода и гидроксидов, ведущим к деформированию и сжатию кристаллов покрытия. Включение ОГ в никель–хромовые осадки приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий. Потому имеет место рост микротвердости КЭП никель–хром–ОГ по сравнению с чистыми сплавами, независимо от режима электролиза.

Таким образом, установлено, что включение ОГ в состав никель–хромовых покрытий приводит к изменению их структуры и физико-механических свойств. Значения микротвердости изученных КЭП возрастают с увеличением катодной плотности тока.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.





Электрокаталитическое восстановление дихлорметана до этилена на модифицированных наночастицами меди электродах

Дмитриева А. П.,¹ Медведев Ю. Ю.²

Студент, 1 курс магистратуры

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО, Химико-биологический кластер, Международный научный центр SCAMT,

Санкт-Петербург, Россия

²Университет Ватерлоо, Институт нанотехнологий Ватерлоо, Ватерлоо, Канада

E-mail: dmitrieva@scamt-itmo.ru

Глобальная проблема истощаемости ресурсов может быть решена с помощью применения электрохимических методов. Так, метан в обычных условиях не может быть легко преобразован и обычно подвергается сжиганию с целью получения энергии [1]. Электрохимическое восстановление производных метана позволяет расширить его практическое применение за пределы его первичного использования – становится возможным преобразование метана в химически активные вещества, способные вступать в технологически полезные реакции, такие как синтез этилена. Хлорметаны являются перспективными веществами в этом направлении: эти соединения представляют собой основные продукты реакции метана с хлором под воздействием света или тепла [2]. В некоторых исследованиях сообщается о возможности образования этилена в процессе электрокаталитического восстановления галогенированных метанов, однако сообщаемые значения фарадеевских эффективностей формирования этилена являются низкими [2,3].

В данной работе проводится исследование влияния на процесс электровосстановления хлорметанов природы катализатора, морфологии его поверхности и условий электролиза. В частности, изучается электрохимическое восстановление дихлорметана (ДХМ) в протонных и апротонных средах на катализаторах на основе меди. Данный металл был выбран из-за его доступности, ввиду большого распространения в земной коре, его высокой каталитической активности в отношении восстановительного расщепления связи углерод-галоген и способности катализировать реакции СС-сочетания [4]. В ходе работы была синтезирована серия наноструктурированных медных катализаторов различной формы: наночастицы меди (0), оксида меди (I) и гидроксида меди (II), которые были использованы при создании активных медных поверхностей *in situ*. Далее была проведена циклическая вольтамперометрия (ЦВА) в протонных и апротонных электролитах, содержащих ДХМ. Эксперимент проводился с целью выяснения электрохимического поведения хлорметана на катодах, изготовленных из синтезированных наночастиц меди. Последним, на данный момент, этапом был выполнен потенциостатический электролиз для выяснения влияния реакционных параметров (приложенный потенциал, концентрация ДХМ) на эффективность образования целевого продукта - этилена. На основе этого систематического анализа предлагается подробный механизм образования этилена на поверхности меди и возможные стратегии повышения селективности процесса.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 20-73-10165).

Литература

1. Wolf E. E. et al. (ed.). Methane conversion by oxidative processes: fundamental and engineering aspects. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. Т. 85.
2. Durante C. et al. Electrochemical hydrodehalogenation of polychloromethanes at silver and carbon electrodes // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009, V. 88. №. 3-4. p. 479-489.
3. Kotsinaris A., Kyriacou G., Lambrou C. Electrochemical reduction of dichloromethane to higher hydrocarbons // *Journal of applied electrochemistry*. 1998, V. 28. №. 6. p. 613-616.
4. Durante C. et al. Electrocatalytic dechlorination of volatile organic compounds at copper cathode. Part II: Polychloroethanes // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, V. 126. p. 355-362.



**Влияние электролита из ванадийсодержащего сырья разной чистоты на эксплуатационные характеристики проточной редокс-батареи****Елхимов М.А., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е.***Магистр 1-го года обучения**Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,**Миусская пл., 9, Москва, 125047**E-mail: chipofamber@gmail.com*

В современных реалиях энергозависимой экономики особо остро стоит вопрос запасаения электроэнергии. Для хранения больших объёмов электричества, достаточных для обеспечения всех бытовых потребностей, всё чаще и чаще прибегают к помощи проточных редокс-батарей (ПРБ). В них запасание энергии производится за счёт восстановления одних соединений и соответствующего окисления других. Во время разрядки процесс происходит в обратном направлении. Существует множество факторов, которые нужно учесть при выборе электроактивных веществ, которые будут использоваться в электролитах ПРБ для нужд распределенной энергетики, такие как: температурная стабильность, разность стандартных электродных потенциалов между окислителем и восстановителем, доступность сырья. На данный момент самым популярным решением для промышленных стационарных накопителей электроэнергии остаются электролиты на основе ванадия со средней степенью окисления равной +3.5. Но использование по большей части ограничено стоимостью чистого оксида ванадия (V), необходимого для приготовления энергоёмких растворов. Актуальной задачей является сравнение методик приготовления различных ванадийсодержащих электролитов со степенью окисления равной +3.5 и анализ заряд-разрядных характеристик для выбора оптимального способа синтеза электролита для промышленных ванадиевых ПРБ.

В соответствии с этим целью настоящей работы является разработка методики получения посолита и неголита из оксида ванадия(V) в соляно-серноокислом растворе, методов контроля степени окисления ванадийсодержащего электролита, а также сравнение циклических заряд/разрядных испытаний ПРБ. Ключевой особенностью разработанной методики получения электролита является проведение электрохимической реакции с одновременным добавлением восстановителя. Такой подход позволил получить раствор со средней степенью окисления ванадия +3.50 независимо от исходного объёма и степени окисления металла, а необходимой для проведения процесса характеристикой является только общая концентрация доступного ванадия. Характеристики полученного электролита сравнивались с соляно-серноокислым раствором сульфата ванадила. Были проведены эксперименты на зеркально идентичных установках с различием только в способе получения используемых электролитов. Максимальный разброс в определенных величинах КПД не превысил 5% и сопоставим с погрешностью измерений. В результате проведения спектрофотометрического анализа и кулонометрического титрования не выявлено различий между составами соляно-серноокислых электролитов, полученных из сульфата ванадила и оксида ванадия(V). Анализ с помощью ИСР метода не показывает значимых изменений в элементном составе электролитов до и после заряд-разрядных испытаний, а рентгенофлюоресцентный и микроскопический анализ электродов и мембраны, а также визуальный контроль деталей после испытаний, также не выявили следов деградации вследствие контакта с электролитами разного состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 21-73-30029.



**Радиационно-индуцированный синтез наночастиц золота и серебра в суспензиях на основе поливинилтриазола**

**Жариков А.А.,¹ Зезин А.А.,² Зезина Е.А.,¹ Климов Д.И.,² Емельянов А.И.,³
Коржова С.А.,³ Фадеева Т.В.,⁴ Поздняков А.С.³**

Аспирант 1-го года

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*Институт синтетических полимерных материалов Российской Академии наук, Москва*

³*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск*

⁴*Иркутский научный центр хирургии и травматологии, Иркутск*

E-mail: garikov-aleksey@mail.ru

Металлополимерные нанокомпозиты золота и серебра обладают рядом уникальных свойств, которые определяют перспективы их использования в нанопотонике, оптоэлектронике, а также при разработке новых каталитических систем. Наночастицы серебра, стабилизированные в различных полимерных матрицах, проявляют выраженные антибактериальные свойства и могут выступать в качестве компонентов современных медицинских препаратов. Нанокомпозиты Au находят широкое применение при создании функциональных и аналитических устройств, принцип работы которых основан на явлении поверхностного плазмонного резонанса, а также тераностике (одновременной терапии и диагностике) онкологических заболеваний.

Свойства материалов, содержащих наночастицы металлов, во многом определяются размерами дисперсной фазы. Это создает необходимость разработки методик, обеспечивающих генерацию наночастиц с узким распределением по размерам. Одним из таких подходов является радиационно-индуцированный синтез наночастиц в водных растворах в присутствии макромолекул полимеров. Преимуществами данного метода являются непосредственная возможность управления процессами сборки наночастиц путем варьирования термодинамических и кинетических параметров синтеза, значительный электрохимический потенциал гидратированных электронов (-2,9 В), образующихся в ходе радиолиза воды, а также отсутствие побочных продуктов восстановления. В настоящей работе показано, что использование поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ) в качестве полимерной матрицы в широком диапазоне изменения параметров облучаемых суспензий (рН, мольное соотношение ионов металлов и функциональных групп полимера) обеспечивает эффективную стабилизацию и контроль размеров наночастиц золота и серебра. Установлено, что варьирование рН создает возможность «настройки» термодинамических и кинетических параметров восстановления, которая достигается за счет изменения характера и эффективности взаимодействия протонируемых функциональных групп ПВТ с поверхностью наночастиц, а также различного вклада в процессы восстановления сильных (гидратированные электроны) и слабых (спиртовые радикалы) восстановителей.

Гидрофильность, термостойкость, нетоксичность и химическая стабильность ПВТ определяют возможности применения нанокомпозитов на его основе в фармакологии и медицине [1]. В ходе работы были проведены исследования антибактериальной активности серебряных нанокомпозитов на основе ПВТ по отношению к штаммам *E. coli*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*. Полученные данные свидетельствуют о выраженных антибактериальных свойствах наночастиц серебра, стабилизированных макромолекулами ПВТ.

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (проект 075-15-2020-775).

Литература

1. Pozdnyakov A.A., et al. Nontoxic hydrophilic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles with strong antimicrobial activity // International Journal of Nanomedicine. 2016, V. 11. p. 1295 – 1304.





**Спектрофотометрическое исследование электроокисления
3,4-этилендиокситиофена в присутствии полистиролсульфоновой кислоты на
пористом проточном электроде**

Истакова О.И.

младший научный сотрудник

*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка,
Россия*

E-mail: oistakova@gmail.com

Суспензия PEDOT-PSS (поли-3,4-этилендиокситиофен, допированный полистиролсульфонат-анионом) является востребованным с практической точки зрения продуктом для получения электропроводящих покрытий, используемых в настоящее время в качестве основного компонента электрохромных покрытий, фотоэлектрических преобразователей, конденсаторов и других устройств [1]. Наиболее распространенным способом синтеза суспензии является окислительная полимеризация мономера EDOT в водной дисперсии с использованием пероксодисульфата натрия в качестве окислителя и сульфата железа $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ в качестве редокс-медиатора [2].

В настоящей работе реагентное окисление EDOT пероксодисульфат-анионом заменено на электродный процесс, дающий возможность проводить прямое окисление EDOT на пористом электроде в растворе полистиролсульфонокислоты (HPSS) без использования окислителей, что достигается за счет генерации интермедиатов процесса электроокисления – катион-радикалов – путем электроокисления молекул мономера с последующим их переносом в объем полимеризационной среды конвекционным потоком.

Синтез суспензии проводился в электролизёре, на пористом аноде которого осуществляется электроокисление EDOT в условиях интенсивной конвекции среды, катодом выступает газодиффузионный водородный электрод с каталитическим слоем Pt/C, перенос заряда через разделяющую электроды мембрану осуществляется ионами водорода, образующимися на аноде в ходе реакции роста полимерной цепи. В разработанной установке реализован спектрофотометрический способ контроля за текущими концентрациями реагентов (EDOT и HPSS) при помощи проточной кюветы оригинальной конструкции. На установке было проведено окисление мономера EDOT в присутствии HPSS, в ходе окисления был осуществлен спектрофотометрический контроль состава анолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ (СП-3317.2019.1), а также в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, тема 0089-2019-0007).

Литература

1. Sun, K., Zhang, S., Li, P., Xia, Y., Zhang, X., Du, D., Ouyang, J. Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2015, №26(7). p. 4438–4462.
2. Louwet, F., Groenendaal, L., Dhaen, J., Manca, J., Van Luppen, J., Verdonck, E., Leenders. PEDOT/PSS: Synthesis, characterization, properties and applications // Synthetic Metals. 2003, №135–136, p. 115–117.



Кинетика и механизм процесса контактного обмена металлов семейства железа на поверхности дисперсного титана

Калугин Л.Е., Дресвянников А.Ф.

Аспирант 3 года обучения

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,
Факультет химических технологий, Казань, Россия

E-mail: kleo2712@yandex.ru

Актуальной задачей данной работы явился поиск способов синтеза микро- и наноразмерных дисперсных систем на основе металлов семейства железа (Fe, Co, Ni) и титана, обладающих магнитными, водород аккумулирующими, а также превосходными каталитическими свойствами. Одним из эффективных способов получения таких систем является гидроэлектрометаллургический подход, основанный на восстановлении ионов металлов семейства железа активной поверхностью более электроотрицательного дисперсного металлического титана в водных растворах соответствующих хлоридов в присутствии фтористоводородной кислоты.

Цель работы состояла в определении кинетических закономерностей и механизма процессов контактного обмена в системах: $Ti|Fe^{3+}$; $Ti|Co^{2+}$; $Ti|Ni^{2+}$; $Ti|Fe^{3+}, Co^{2+}$; $Ti|Fe^{3+}, Ni^{2+}$; $Ti|Co^{2+}, Ni^{2+}$ соответственно, а также в разработке способов получения на основе этих систем наноразмерных и субмикронных дисперсных форм интерметаллических соединений с заданными физико-химическими свойствами.

Кинетика контактного обмена в электролитах исследовалась методом частных поляризационных зависимостей катодного выделения ионов металлов семейства железа на соответствующих катодах в исследуемых электролитах ($FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$) и анодного растворения титана в фоновом электролите ($NaCl$) на основании модели Донченко-Антропова. Установлено, что в ряду систем скорость контактного обмена $Ti|Fe^{3+} < Ti|Ni^{2+} < Ti|Co^{2+} < Ti|Fe^{3+}, Ni^{2+} < Ti|Fe^{3+}, Co^{2+} < Ti|Co^{2+}, Ni^{2+}$ увеличивается.

Сопоставление данных порошковой рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии позволили предположить, что кристаллы полученных металлических осадков интерметаллических соединений состава $FeCo$ (а), $FeNi_3$ (б) и $CoNi$ (с) на поверхности дисперсного титана представляют собой агломерированные образования микронных размеров, структура которых формируется из сферических элементов субмикронного размера, объединенных в линейные и планарные образования. Присутствие небольшого количества индивидуального кобальта в (а) и (с) отчетливо наблюдалось в виде субиндивидов конусно-чешуйчатой формы (рис.1).

Установлено, что механизм электрокристаллизации Fe и $FeCo$ систем на дисперсном титане подчиняется закону мгновенного зародышеобразования, а Co , Ni , $FeNi_3$ и $CoNi$ систем подчиняется закону прогрессирующего зародышеобразования. При этом отмечается, что образование системы $FeNi_3$ нестехиометрического состава является свидетельством проявления эффекта «аномального соосаждения».

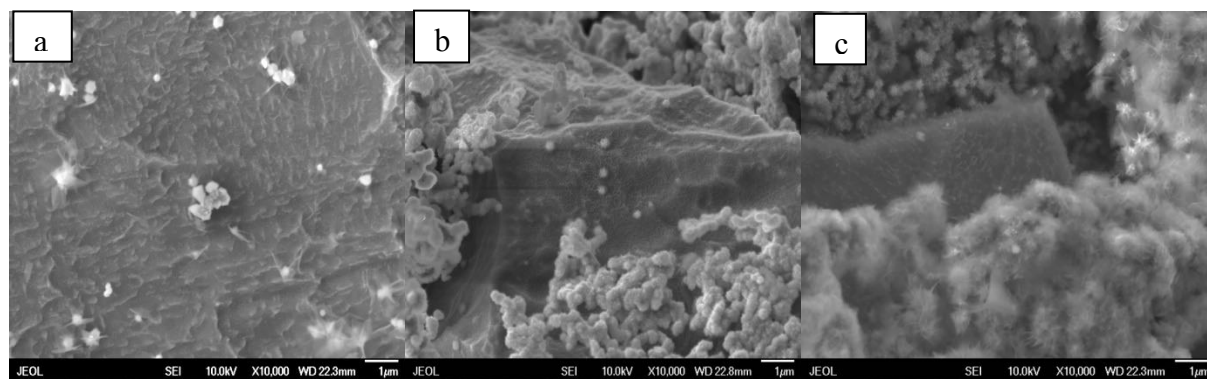


Рис. 1. Микрофотографии осадков $FeCo$ (а), $FeNi_3$ (б) и $CoNi$ (с) металлов на поверхности дисперсного титана (Степень увеличения $\times 10.000$)

Проводящий полимерный слой переменного сопротивления для защиты литий-ионного аккумулятора от перезаряда

А.Ю. Кальнин, Е.В. Белецкий, А.А. Федорова, Д.А. Лукьянов, В.А. Ершов, С.Е. Данилов, Д.В. Спиридонова, Е.В. Алексеева, О.В. Левин

Инженер-исследователь

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: arseniykalinin@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) имеют очень широкое распространение благодаря своей высокой удельной ёмкости и удобным эксплуатационным характеристикам. Однако, одним из существенных недостатков такого типа батарей является подверженность перезаряду, переразряду и выходу из строя при несоблюдении режима эксплуатации. Выход за рамки допустимых напряжения или токовой нагрузки может привести к перегреву аккумулятора, разложению электролита и возгоранию устройства.

Наиболее распространённым решением данной проблемы является использование внешних электронных регулирующих устройств, управляющих процессом заряда-разряда аккумулятора, и отключающих его от электрической цепи при нарушении режима эксплуатации. Однако, такой способ не гарантирует полной безопасности использования ЛИА, к примеру, в случае каскада аккумуляторов, подключенных параллельно, где возможно образование дисбаланса зарядов. Иной способ защиты ЛИА состоит в модификации устройства самой батареи путём добавления ответственного элемента, ограничивающего или прекращающего электрический ток через аккумулятор при выходе за рамки режима эксплуатации.

В качестве такой модификации мы предлагаем добавление в аккумулятор полимерного слоя, нанесённого на токосъёмник одного из электродов. Предлагаемый полимер – поли[CH₃O(Salen)] [рис. 1] имеет высокую электрическую проводимость в узком диапазоне потенциалов, соответствующих зоне электроактивности катодного материала, и не ограничивает нормального функционирования аккумулятора. Однако, при выходе за границы допустимого напряжения ячейки сопротивление полимерного слоя резко увеличивается. Как результат, при заряде аккумулятора общее напряжение на ячейке увеличивается из-за большого падения напряжения на полимерном слое, вплоть до напряжения отключения заряда управляющей схемой.

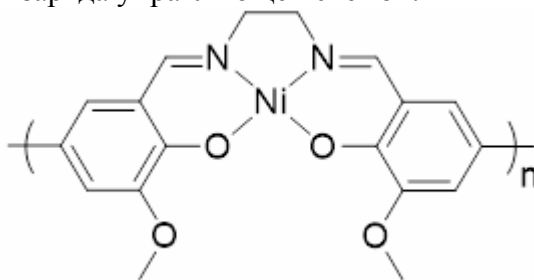


Рисунок 1. Структурная формула предлагаемого полимера

В ходе исследований с помощью снятия зарядно-разрядных кривых было показано, что предлагаемый полимер не вызывает значительного снижения ёмкости катода при нормальном режиме эксплуатации. Методом спектроскопии электрохимического импеданса было выяснено, что сопротивление модифицированного полимером катода возрастает примерно в 6 раз при перезаряде, по сравнению с немодифицированным, и сохраняется при дальнейшем разряде. В заключение, для доказательства практической применимости предлагаемого полимера были собраны макетные аккумуляторы, подвергнутые циклическому перезаряду. Аккумулятор с модифицированным катодом показал почти полное снижение ёмкости после первого цикла перезаряда, в то время как аккумулятор без полимерного слоя продолжил циклически перезаряжаться, потребляя избыточный заряд на разрушение компонентов аккумулятора.



Использование диэлектрического барьерного разряда для очистки воды от 4-хлоранилина

Ковалева Д.С., Гущин А.А., Квиткова Е.Ю.

Студент, 1 курс магистратуры

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
факультет НХиТ, Иваново, Россия*

E-mail: dk13021999@yandex.ru

В настоящее время во всем мире актуальной является проблема загрязнения водных объектов различными классами органических соединений, зачастую являющихся крайне токсичными для живых организмов. Большинство органических поллютантов чрезвычайно устойчивы, поэтому традиционные методы обезвреживания загрязнителей, присутствующих в стоках (адсорбция, абсорбция и пр.) оказываются недостаточно эффективными.

Одним из современных решений данной проблемы является использование передовых окислительных процессов (AOPs), которые хорошо себя зарекомендовали при разложении любых токсичных загрязнителей. AOPs-методы основаны на генерировании гидроксильного радикала – сильного окислителя, который может полностью разрушать или минерализовать загрязняющие вещества неселективно до безвредных продуктов [1].

В данной работе представлены результаты экспериментов, показывающие возможность применения диэлектрического барьерного разряда (ДБР) для очистки воды, содержащей 4-хлоранилин. Хлоранилины используются в производстве красителей, нефтяных растворителей, резины и фунгицидов, они образуются в процессах биодegradации гербицидов фенилмочевины, ациланилида и фенилкарбамата, что объясняет их повсеместное распространение в объектах окружающей среды [2].

Эксперимент проводился на установке, описанной в работе [3]. Выявлено, что степень деструкции 4-хлоранилина в ДБР в диапазоне начальных концентраций 10-150 мг/л достигает 99,8 %.

В ходе эксперимента было установлено, что основными промежуточными и конечными продуктами деструкции 4-хлоранилина являются карбоновые кислоты, альдегиды, хлорид-ионы, ионы аммония, нитрит-ионы (в жидкой фазе), а также оксиды углерода (в газовой фазе). Причем, доля выхода конечных продуктов окисления (CO и CO₂) составляет 40-56 %, что свидетельствует об эффективном протекании окислительных процессов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что ДБР может применяться для очистки воды от хлорированных органических соединений, в частности 4-хлоранилина.

Работа выполнялась в рамках государственного задания на выполнение НИР (темы № FZZW-2020-0009 и № FZZW-2020-0010).

Литература

1. Swaminathan M., Muruganandham M., Sillanpaa M. Advanced oxidation processes for wastewater treatment. 2015.
2. Gosetti F., Bottaro M., Gianotti V. Sun light degradation of 4-chloroaniline in waters and its effect on toxicity. A high performance liquid chromatography – Diode array – Tandem mass spectrometry study // Environmental Pollution. 2010, №158. p. 592-598.
3. Grinevich V.I., Kvitkova E.Yu., Plastinina N.A., Rybkin V.V // Plasma Chem. Plasma Process. 2011, V. 31(4). p. 573–583.





Оценка эффективности применения нейтрализационного диализа для разделения смеси сульфата никеля и серной кислоты

Ковальчук Н.О., Лоза С.А., Романюк Н.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

Кубанский государственный университет,

факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: kovol1332@gmail.com

Загрязнение водоёмов – серьёзная проблема, с которой столкнулось человечество в эпоху бурного развития промышленности. Неконтролируемый сброс технологических отходов, содержащих ионы никеля, без процедуры очистки приводит к непоправимым экологическим последствиям [1]. Никель, накапливаясь в живых организмах, оказывает токсический и канцерогенный эффекты [2].

Наибольшее распространение среди методов очистки сточных вод получил метод химического осаждения. Являясь достаточно бюджетным и простым в применении, данный способ не лишён недостатков. Так, например, шлам, представляющий собой осадок состава $Ni(OH)_2$, имеет свойство растворяться со временем, что также приводит к загрязнению вод. Невозможность дальнейшего использования получаемого осадка также накладывает определённые ограничения для применения химического осаждения.

Перспективным и технологичным способом решения проблемы очистки стоков является применение диализа через ионообменные мембраны [3]. Данный метод позволяет не только разделить компоненты технологического слива, но и выделить в достаточно чистом виде серную кислоты и сульфат никеля.

Для проведения опыта была использована гетерогенная анионообменная мембрана МА-41 отечественного производства. Диализный аппарат был собран на базе электродиализной ячейки с одной мембраной и двумя камерами. В одну из них с помощью перистальтического насоса подавалась исходная смесь объёмом 500 мл, а в другую – буферный раствор объёмом 5 л. В первом случае в качестве буферного раствора была использована дистиллированная вода, во втором – водный раствор гидроксида натрия.

Эксперимент проводили в непрерывном режиме, меняя дистиллированную воду по мере снижения градиента концентрации между камерами. Раствор щёлочи не меняли в течение всего опыта, проводя реакцию нейтрализации практически до конца.

Эффективность применения оценивали, рассчитывая отношение потоков серной кислоты и сульфата никеля. Для доннановского и нейтрализационного диализа были получены значения 58 и 43 соответственно. Как можно заметить, диализ в дистиллированную воду протекает с большей степенью разделения, что свидетельствует о предпочтительности применения именно воды в качестве буферного раствора. Также, в процессе нейтрализационного диализа мы столкнулись с неблагоприятным эффектом осадкообразования гидроксидов на поверхности мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022.

Литература

1. Donnik I.M., Shkuratova I.A. An environment and animal health // *Veterinary of Kuban*. 2011, №2. p. 12–13.
2. Маргиева О.И., Дзугкоев С.Г., Можаяева И.В., Дзугкоева Ф.С. Механизмы токсичности тяжелых металлов в организме // *Материалы VI научно-практической конференции с международным участием*. 2018, С. 84-87.
3. Feng, J., Chen, J., Wei, B., Liao, S., Yu, Y., Li, X. Series-connected hexacations cross-linked anion exchange membranes for diffusion dialysis in acid recovery // *Journal of Membrane Science*. 2019, V. 570-571. p. 120-129.



Электрохимическое получение $Ti_3C_2(O,OH)_x$ **Козлов А.П.¹, Осипов Н.И.²**

Аспирант, 2 курс

¹Московский Авиационный Институт (национальный исследовательский университет),
Институт №12, Москва, Россия²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, РоссияE-mail: kozlov.aleksei.p@gmail.com

В последнее время растёт интерес к двумерным материалам, таким как графен, дихалькогенидам переходных металлов, нитриду бора и др. Недавно данный ряд дополнили т.н. MXene, являющиеся послойно-упорядоченными фазами составов $M_{n+1}X_nT_x$ (M – d-металлы, X – C, N, T – терминальные группы). В настоящее время остро стоит проблема поиска доступного метода получения MXene с контролируемым составом T-групп, которые в значительной мере определяют их физико-химические свойства [1]. Хотя получены MXene с различными T-группами (O, OH, Cl, F и др.) [2], синтез MXene исключительно с кислородосодержащими группами остаётся малоисследованной, но актуальной темой.

Целью работы являлось получение O-, OH-терминированного MXene состава $Ti_3C_2T_x$. Синтез осуществляли электрохимическим травлением [3] прессованной таблетки Ti_3AlC_2 , которая служила анодом. В качестве катода использовали Pt проволоку, а электролитом был водный раствор NH_4OH и $TMACl$. При потенциале 5 В происходило селективное удаление Al из Ti_3AlC_2 с образованием $Ti_3C_2(O,OH)_x$. Продукт, представляющий собой взвесь, центрифугировали, отделяли от раствора, промывали на фильтре и сушили при 110 °С. Полученные препараты исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), EDX и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы состояли из слоистых частиц микрометровых размеров (рис. 1а). Содержание Al было незначительным, а хлора в составе не обнаружено (рис. 1б). По данным ПЭМ, микроструктура полученных фрагментов $Ti_3C_2(O,OH)_x$ также обладала слоистым характером (рис. 1в).

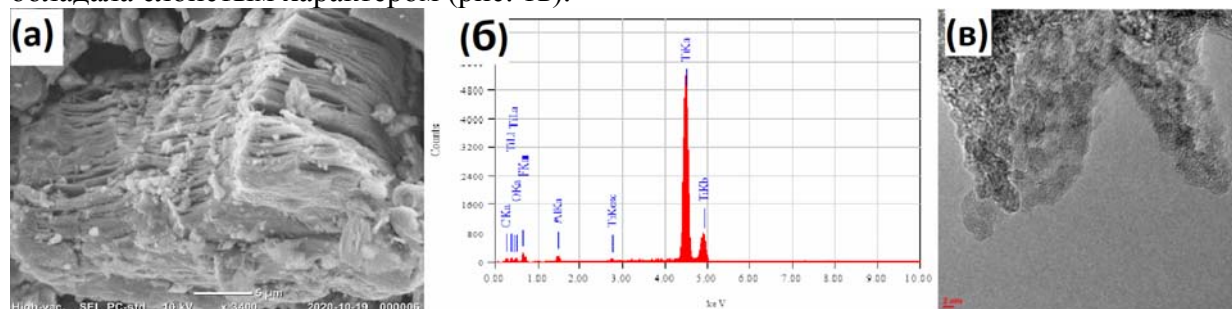


Рисунок 1. СЭМ-изображение $Ti_3C_2(O,OH)_x$ (а); EDX-спектр полученного образца (б); ПЭМ-изображение частиц (в).

Литература

1. T. Hu et al. Chemical Origin of Termination-Functionalized MXenes: $Ti_3C_2T_2$ as a Case Study // J. Phys. Chem. C. 2017, V. 121. № 35. p. 19254–19261.
2. Y. Li et al. A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte // Nat. Mater. 2020, V. 19. № 8. p. 894–899.
3. S. Yang et al. Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System // Angew. Chemie - Int. Ed. 2018, V. 57. № 47. p. 15491–15495.

Изучение электропроводности растворов тетрафтороборатов тетраэтиламмония и 5-азонияспиро[4,4]нонана в ацетонитриле и пропониитриле

Левин М.М., Архипова Е.А., Иванов А.С.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mikhail.levin@chemistry.msu.ru

Благодаря высокой термической стабильности, низкому давлению насыщенных паров и широкому значению электрохимического окна ионные жидкости (ИЖ) активно используют в устройствах хранения и преобразования энергии. Одним из недостатков ИЖ является их высокая вязкость. Использование органических растворителей позволяет существенно улучшить транспортные свойства таких систем.

В данной работе изучена электропроводность растворов ионных жидкостей (Рис. 1а) тетрафторобората 5-азонияспиро[4,4]нонана ($[(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_4][\text{BF}_4]$) и тетрафторобората тетраэтиламмония ($[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$) в ацетонитриле (АН) и пропониитриле (PN). Анализ концентрационной зависимости проведён при помощи уравнения Кастила-Амиса [1]. Наличие максимума на кривых (Рис. 1б) обусловлено влиянием двух факторов: увеличение электропроводности в области низких концентраций связано с увеличением числа носителей заряда при росте доли ИЖ в растворе; уменьшение электропроводности в области высоких мольных долей связано с усилением ион-ионных взаимодействий. Наибольшее значение электропроводности (57,4 мСм/см при 25°C) получено для $[(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2)_4][\text{BF}_4]$ в АН. Температурные зависимости электропроводности изучены с использованием трёх подходов, основанных на уравнениях Аррениуса, Литовица и Вогеля-Фулчера-Тамманна (ВФТ) [2]. Энергия активации электропроводности, рассчитанная на основе данных подходов, падает при уменьшении концентрации ИЖ вследствие увеличения подвижности носителей заряда и снижения вязкости рассматриваемых систем.

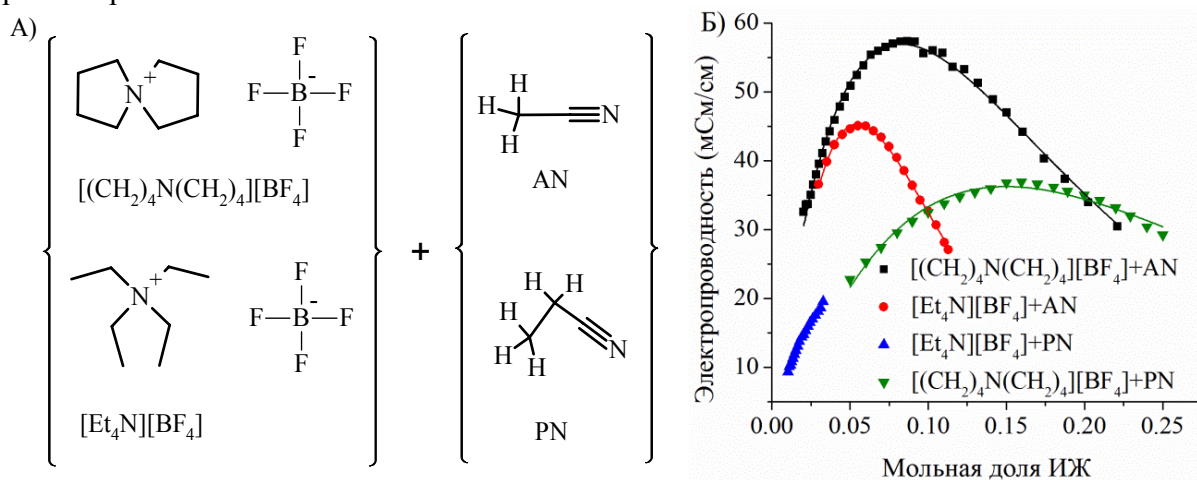


Рис. 1. Ионные жидкости (а). Концентрационные зависимости электропроводности растворов ИЖ в АН и PN (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217).

Литература

1. Casteel J.F., Amis E.S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System // Chem. Eng. Data. 1972, №17 (1). p. 55–59.
2. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Savilov S.V., Lunin V.V. Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity // Electrochimica Acta, 2019, №297. p. 842-849.



Сравнительные исследования радиационной чувствительности и направлений превращений изолированных молекул ароматических углеводородов в условиях матричной изоляции

Лукьянова М.А.

Аспирант, 3 год аспирантуры

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Москва, Россия

E-mail: mariialuk@gmail.com

Проблема молекулярной эволюции вещества в космическом пространстве является «горячей» темой современно астрохимии и астрофизики. В частности, в межзвездном пространстве и планетарных атмосферах обнаружены полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1,2]. Несмотря на наличие обширных данных наблюдательной астрономии, механизмы низкотемпературного синтеза ПАУ остаются неясными. Одной из гипотез о происхождении ПАУ является их сборка из молекул более простых углеводородов под действием ионизирующих излучений или потоков частиц (протонов, электронов и др.) [3,4].

В данной работе проведен сравнительный анализ механизмов радиолиза и радиационной чувствительности различных производных бензола. Стоит отметить, что кроме астрохимических приложений, данная тематика представляет самостоятельный фундаментальный интерес для радиационной химии конденсированных сред и физической химии. Нами был использован метод матричной изоляции в сочетании с ИК спектроскопией. Такой подход позволяет фиксировать образование интермедиатов, неустойчивых в других условиях, и поэтапно изучать механизмы радиолиза изолированных молекул. В качестве модельных соединений были выбраны бензол, толуол, этилбензол, стирол и фенилацетилен. Образцы состава ароматический углеводород/Ng (Ng = Ar, Kr или Xe) с мольным соотношением компонентов 1:1000 подвергали облучению рентгеновским излучением при 6 К. Были определены начальные радиационно-химические выходы расходования ароматических углеводородов в матрицах аргона, криптона и ксенона, а также основные продукты их радиолиза. Отмечено критическое влияние свойств инертной матрицы на эффективность радиационно-индуцированных превращений производных бензола. Кроме того, зафиксировано влияние природы заместителя в ароматическом кольце на скорость расходования углеводорода. Для объяснения полученных зависимостей были предложены схемы радиолиза этилбензола, стирола и фенилацетилена. Механизмы радиолиза бензола и толуола были представлены нами ранее.

Полученные в работе результаты вносят вклад в экспериментальную верификацию механизмов синтеза ПАУ в космическом пространстве, а также представляют интерес для фундаментальной радиационной и физической химии конденсированных сред.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-33-90180).

Литература

1. Allamandola L.J., Tielens A.G.G.M., Barker J.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared: Auto exhaust along the Milky Way // *Astrophys. J.* 1985, V. 290. p. L25–L28.
2. Sagan C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheres of Titan and Jupiter // *Astrophys. Journal, Part 1.* 1993, V. 414. № 1. p. 399–405.
3. Abplanalp M.J., Frigge R., Kaiser R.I. Low-temperature synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons in Titan's surface ices and on airless bodies // *Sci. Adv.* 2019, V. 5. № 10. p. 1–12.
4. Tielens A.G.G.M. Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules // *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2008, V. 46. № 1. p. 289–337.



 **$C_{60}(CF_3)H$: синтез, строение, электрохимические и оптические свойства****Малкин Н.А.***Студент, 4 курса специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: maalkinn@mail.ru*

Одним из востребованных направлений современной науки являются исследования в области топливных элементов. Несмотря на очевидные успехи, существует ряд проблем, среди которых можно выделить относительно невысокую скорость реакции восстановления молекулярного кислорода. Приемлемых скоростей реакции можно достичь при использовании катализаторов на основе дорогостоящих металлов платиновой группы. В последние годы ведется активная научно-исследовательская работа, направленная на поиск альтернативных каталитических систем, в частности, на основе металл-несодержащих органических молекул, что позволило бы снизить стоимость изготовления топливных элементов.

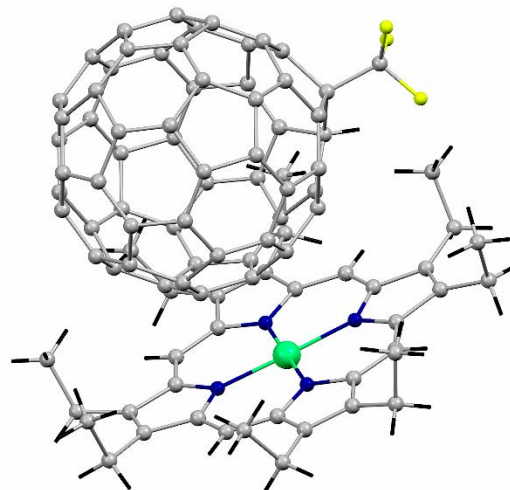
Основной идеей нашей работы является применение водородсодержащих производных фуллеренов, которые могут выступать катализаторами восстановления кислорода. В ранней работе [1] экспериментально установлено, что в присутствии производного фуллерена $C_{60}CF_2H_2$ происходит электрокаталитическое восстановление молекулярного кислорода. Важно, что анионная форма данного соединения вступает в реакцию протонирования в присутствии слабых кислот, например, воды, регенерируя исходное соединение. Целью данной работы стало изучение родственного соединения, $C_{60}(CF_3)H$, как перспективного катализатора восстановления молекулярного кислорода.

$C_{60}(CF_3)H$ был синтезирован по литературной методике [2] и охарактеризован рядом физико-химических методов анализа. Его строение впервые определено методом РСА благодаря сокристаллизации с октаэтилпорфирином никеля(II), который затормаживает вращение фуллереновой молекулы в кристалле. Электрохимические свойства $C_{60}(CF_3)H$ были исследованы методом циклической вольтамперометрии. С использованием квантово-химических расчетов методом функционала плотности проведена оценка CH -кислотности ряда водородсодержащих производных фуллеренов. Проведены спектрофотометрические эксперименты по определению константы кислотности pK_a $C_{60}(CF_3)H$ в ДМСО.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ проект 20-33-70238.

Литература

1. Brotsman, V.A. Alkylated [6,6]-open difluoromethanofullerenes $C_{60}(CF_2)R_2$: Facile synthesis, electrochemical behavior and photovoltaic applications // *Electrochimica Acta*. 2016, №219. p. 130 – 142.
2. Bogdanov, V.P. Alkali metal trifluoroacetates for the nucleophilic trifluoromethylation of fullerenes // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019, №226. p. 109344





Изучение влияния условий электролитно-плазменной полировки на шероховатость поверхности нержавеющей стали

Манукянц А.И., Алтухова О.Л.

Студент, 1 курс магистратуры

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

E-mail: arsenmanukianz1998@mail.ru

Электролитно-плазменная полировка (ЭПП) – это высокопроизводительная и экологически чистая технология, во многом лишенная недостатков, присущих традиционной электрохимической полировке в высококонцентрированных растворах кислот. Наряду с высокой производительностью, электролитно-плазменная технология имеет лучшие технические характеристики и высокое качество обработанной поверхности: скорость обработки изделия, класс чистоты поверхности, отсутствие внедрения частичек абразива, обезжиривание поверхности [1]. Полировка металлических изделий применяется не только для придания им декоративного блеска. После полировки улучшаются их эксплуатационные характеристики, такие как долговечность, надежность, гигиеничность и т. д. [2].

Работа посвящена выбору в ходе эксперимента оптимальных режимов полировки нержавеющей стали в электролите на основе сульфата аммония.

Эффективность полировки рассчитывалась как процент изменения шероховатости при полировке относительно начальной на каждый миллиграмм убыли массы при обработке. Электролитно-плазменную полировку изучают многие исследователи [3], [4]. Но выявление истинных закономерностей этого процесса связано с существенными трудностями. При различных режимах полировки различна скорость убыли массы, а сравнивать режимы между собой при несовпадении убыли массы недопустимо. Поэтому в работе была сделана попытка уйти от ориентации на время акта полировки и определять эффективность полировки на базе фундаментального параметра – количества электричества. Измеряя количество электричества, пропущенное через систему, и приводя его к одинаковому значению, мы достигли воспроизводимости данных и смогли оценить эффективность полировки при сохранении одинаковой убыли массы в каждом эксперименте.

Выводы: для ЭПП нержавеющей стали марки X18H10T рекомендуется

-электролит 4масс% сульфата аммония

-температура электролита 70 °С, причем с увеличением начальной шероховатости

оптимальная температура электролита снижается до 50 °С.

Литература:

1. Куликов И.С. Электролитно-плазменная обработка материалов. Минск: Беларус. навука, 2010. 232 с.
2. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 382 с.
3. Smyslova M.K., Tamindarov D.R., Samarkin A.B., Влияние электролитно-плазменной обработки на физико-химическое состояние поверхности и механические свойства лопаток паровых турбин из стали 20X13 // Avia-kosm. Tech. Technol. 2011, V. 7. p. 25–28.
4. Novikov V.I., Popov A.I., Tyukhtyaev M.I., Zeydan M.N., Возможности электролитно-плазменного полирования при обработке деталей с различным начальным уровнем шероховатости поверхности // Metalloobrab. 2011, V. 1. p. 13–15.





Создание наноструктурированных электрохимических сенсоров

Пономарева Д.А., Силантьева Е.В.

Студент, 1-ый курс бакалавриата

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

E-mail: d89169750510@yandex.ru

В рамках данного исследования осуществлялось создание наноструктурированных металлических (например, медных или никелевых) материалов с высокоразвитой поверхностью. Они могут иметь широкое применение от интенсификации различных каталитических процессов до создания более эффективных электрохимических сенсоров, поэтому совершенствование методов получения подобных материалов является крайне актуальной задачей. Существуют различные способы получения высокоразвитой поверхности материала. Среди наиболее часто применяемых: создание полиэлектродных композитных пленок наполненных наночастицами, фотолитография с осаждением металлического слоя на маску, создание массивов наночастиц с различными функциональными группами (в основном для создания биосенсоров), модификация различных углеродных материалов (графен, нанотрубки, фуллерены) комплексами металлов (медь, платина, палладий, золото и др.). В настоящей работе наноструктурирование осуществлялось методом реплики с предварительно полученной методом анодирования наноперфорированной алюминиевой подложки. На сегодняшний день существует множество публикаций, посвященных теме электрохимического наноперфорирования алюминия, и методика данного процесса описана достаточно полно. Также в литературе описана технология создания наноструктурированных электродных материалов методом электрохимического осаждения в маску из оксида алюминия со сквозными наноразмерными отверстиями. При этом в качестве подложки используется пластина со слоем оксида индия-олова (электрод ИТО) [1]. Однако настоящий проект имеет следующие ключевые отличия, обуславливающие научную новизну. Была оптимизирована и значительно удешевлена технология репликации за счет отказа от применения подложки ИТО и использования в качестве одного из электродов самого наноструктурного шаблона. При этом электрохимическое осаждение проводилось в режиме, обеспечивающем максимальное заполнение пустот матрицы. Далее на поверхности шаблона формировали сплошной слой электродного материала, который после удаления матрицы выполнял функции как токоподвода, так и поддерживающего основания (подложки). Весь процесс формирования электродного материала выполнялся в непрерывном режиме, что обеспечило однородность внутренней структуры и минимизировало количество возможных дефектов. В настоящее время подобный оригинальный подход в методе реплик не встречается, несмотря на то что последний очень популярен при создании различных наноструктурированных поверхностей. Результаты настоящей работы показывают, что наноструктурирование электродной поверхности приводит к увеличению чувствительности, снижению порога обнаружения и созданию более эффективного электрохимического аналитического оборудования, использующего различные твердотельные электрохимические сенсоры. Например, это могут быть многоразовые сенсоры для определения глюкозы или других компонентов в крови человека, сенсоры органических молекул, тяжелых металлов и т.д.

Литература

1. Wang S., Tian Y., Wang C., Hang C., Zhang H., Huang Y., Zheng Z. One-Step Fabrication of Copper Nanopillar Array-Filled AAO Films by Pulse Electrodeposition for Anisotropic Thermal Conductive Interconnectors // ACS Omega. 2019, V. 4. p. 6092–6096.





Транспортные свойства бис(трифторметилсульфонил)имида тригексилтетрадецилфосфония и его растворов в ацетонитриле, пропионитриле, диметил- и диэтилкарбонате

Решетько С.С., Архипова Е.А., Иванов А.С.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: reshetko.chem@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) благодаря широкому диапазону электрохимической устойчивости, высокой термической стабильности, низкому давлению насыщенных паров активно применяют в составе электрохимических источников тока, в органическом синтезе и катализе. Однако высокие значения вязкости ИЖ ограничивают их практическое использование в качестве электролитов. Применение органических растворителей позволяет существенно улучшить электропроводящие свойства электролитных систем на основе ИЖ.

В данной работе изучены зависимости электропроводности ИЖ бис(трифторметилсульфонил)имида тригексилтетрадецилфосфония ([P66614][TFSI]) от мольной доли (x) в ацетонитриле (АН), пропионитриле (ПН), диметилкарбонате (ДМК) и диэтилкарбонате (ДЭК). Установлено, что использование растворителей приводит к существенному повышению электропроводности [P66614][TFSI] с 0.06 мСм/см до 13.31 мСм/см (АН; $x = 3.08\%$), 9.55 мСм/см (ПН; $x = 3.73\%$), 1.58 мСм/см (ДМК; $x = 11.00\%$) и 0.68 мСм/см (ДЭК; $x = 13.80\%$).

Анализ температурных зависимостей электропроводности [P66614][TFSI] и растворов в АН, ПН, ДМК и ДЭК проведён с использованием уравнений Аррениуса, Литовица и Вогеля-Фулчера-Таммана (ВФТ) [1] в диапазоне температур 293 К – 348 К. Установлено, что энергия активации электропроводности растёт с увеличением мольной доли ИЖ вследствие усиления ион-ионных взаимодействий, приводящих к образованию агломератов, и определяется типом растворителя. Так, значения энергии активации электропроводности увеличиваются в ряду АН < ПН < ДМК < ДЭК, указывая на снижение сольватационной способности растворителя.

Методом диффузионно-упорядоченной спектроскопии (DOSY) на ядрах ^{31}P и ^{19}F определены коэффициенты диффузии (Табл. 1). Установлено, что наибольшие значения коэффициентов диффузии получены для ионов [P66614][TFSI] в АН.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии анионов и катионов [P66614][NTf₂], рассчитанные при 298 К.

	[P66614][NTf ₂] ($x = 100\%$)	[P66614][NTf ₂] + АН ($x = 3.08\%$)	[P66614][NTf ₂] + ПН ($x = 3.73\%$)	[P66614][NTf ₂] + ДМК ($x = 11.00\%$)	[P66614][NTf ₂] + ДЭК ($x = 13.80\%$).
$D_{\text{анион}}$ (м ² /с)	$(2.27 \pm 0.09) \cdot 10^{-12}$ [2]	$(1.02 \pm 0.07) \cdot 10^{-9}$	$(7.57 \pm 0.03) \cdot 10^{-10}$	$(1.18 \pm 0.12) \cdot 10^{-10}$	$(7.27 \pm 0.16) \cdot 10^{-11}$
$D_{\text{катион}}$ (м ² /с)	$(1.70 \pm 0.05) \cdot 10^{-12}$ [2]	$(7.03 \pm 0.12) \cdot 10^{-10}$	$(5.39 \pm 0.06) \cdot 10^{-10}$	$(1.03 \pm 0.13) \cdot 10^{-10}$	$(5.76 \pm 0.11) \cdot 10^{-11}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00713 А).

Литература

- Bulut S., Eiden P., Beichel W., Slattery J.M., Beyersdorff T.F., Schubert T.J.S., Krossing I. Temperature dependence of the viscosity and conductivity of mildly functionalized and non-functionalized [Tf₂N]-ionic liquids // ChemPhysChem. 2011, №12. p. 2296–2310.
- Pozo-Gonzalo C., Howlett P.C., Hodgson J.L., Madsen L.A., MacFarlane D.R., Forsyth M. Insights into the reversible oxygen reduction reaction in a series of phosphonium-based ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, №16, p. 25062–25070.



**Электродиализное разделение многокомпонентных растворов электролитов****Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н., Смышляев Н.А., Ковальчук Н.О.***Аспирант, 2 курс**Кубанский государственный университет,**факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия**E-mail: romanyuknazar@mail.ru*

Электродиализ – это метод разделения растворов электролитов, основанный на том, что ионы растворенного вещества движутся под действием градиента электрического потенциала. Метод реализуется в специальных аппаратах – электродиализаторах которые состоят из чередующихся катионо- и анионообменных мембран. Электродиализ нашел широкое применение в различных областях: обессоливание, концентрирование, синтез веществ [1] и даже как самостоятельная ветвь в альтернативной энергетике [2]. Также электродиализ активно используют для разделения различных веществ [3].

Целью нашей работы является оценка эффективности применения электродиализа для разделения многокомпонентного раствора.

Массообменные характеристики изучались на лабораторном электродиализаторе с площадью рабочей области мембран $0,01 \text{ м}^2$, данный размер позволяет масштабировать полученные результаты на промышленную установку. Опыты проводились при постоянном значении плотности тока, при этом использовался циркуляционный гидродинамический режим работы электродиализатора.

Рабочий раствор представлял собой смесь электролитов содержащих, 1,6 М серной кислоты, 0,9 М сульфата железа (II) и 0,3 М сульфата меди и подавался в КО. В КК изначально находился слабый раствор серной кислоты 0,01 М, это было необходимо для уменьшения электрического сопротивления системы в начале опыта.

В ходе опытов контролировалась концентрация H_2SO_4 , Fe^{2+} и Cu^{2+} на входе в КО и КК. Анализ данных показывает, что метод электродиализа позволяет разделить исходный раствор, при этом за 14 ч работы электродиализной установки удалось увеличить концентрацию серной кислоты в КО с 0,01 М до 1,21 М, при этом общие потери солей не превышают 12 %, от начально содержания.

Анализ кинетической кривой концентрации серной кислоты в КК показывает, что сначала происходит ее заметный рост, а с течением времени наблюдается выход на плато. Возможно, это связано с тем, что при данной плотности тока, электромиграционный поток протонов оказывается меньше обратного диффузионного потока кислоты и электромиграционного потока катионов водорода через анионообменные мембраны. Таким образом, концентрирование кислоты можно проводить до определенного предела. Дальнейшее проведение процесса приведет к увеличению содержания солей в КК. Чтобы увеличить содержание кислоты, необходимо провести повторное концентрирование раствора полученного в КК или использовать метод предельного электродиализного концентрирования.

Таким образом, в ходе работы показана перспективность метода электродиализа для разделения многокомпонентного электролита, состоящего из H_2SO_4 , FeSO_4 и CuSO_4 .

«Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/15»

Литература

1. Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M. [et al.] Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review // J. Chem. Engin. 2020, V. 380. № 122221.
2. Mei Y., Tang Ch. Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review // Desalination. 2018, V. 425. p. 156-174.
3. Scarazzato T., Panossian Z., Tenório J.A.S. [et al.] A review of cleaner production in electroplating industries using electrodialysis // J. Cleaner Production. 2017, V. 168. p. 1590-1602.





Исследование модифицированной анионообменной мембраны с низкой скоростью генерации H^+/OH^- -ионов

Скударнова Анастасия Сергеевна

Студент, 3 курс бакалавриата

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: skudarnova_nastya@mail.ru

Электродиализ (ЭД) является важной и наиболее распространенной технологией очистки воды и разделения компонентов после технологии обратного осмоса. В последние годы ЭД получил широкое развитие в энергосберегающих процессах и экологически чистом производстве [1]. Развитие электродиализа, и мембранных методов разделения в целом, стимулируется развитием методов производства и методик исследования взаимосвязи структура-свойства ионообменных мембран (ИОМ) [2]. Стоит отметить, что несмотря на многообразие ИОМ поиск экологически и экономически обоснованных способов их производства не прекращается.

Целью данной работы было исследование электрохимических характеристик мембраны МА-41П и ее модифицированного образца (МА-41ПМ), полученного путем обработки поверхности исходной мембраны бифункциональным полимером, содержащим четвертичные аминогруппы, которые замещают собой вторичные и третичные аминогруппы в приповерхностном слое мембраны и обладают меньшей каталитической активностью в реакции генерации H^+ и OH^- -ионов.

б)

а)

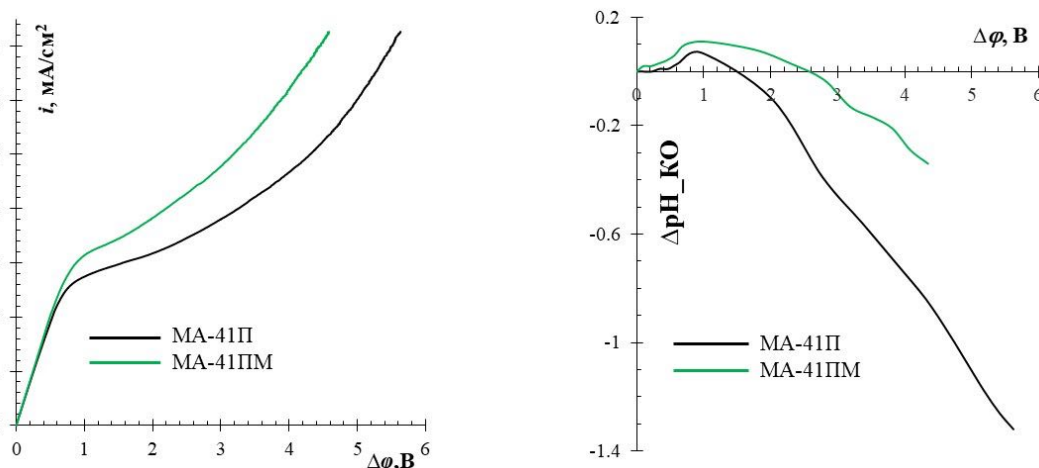


Рисунок 1. – Вольтамперные характеристики исследуемых мембран в 0.02M NaCl (а) и кинетика изменения рН на выходе канала обессоливания, образованного исследуемой мембраной и мембраной МК-40 (б).

Результаты исследования показали, что мембрана МА-41ПМ обладает улучшенными характеристиками по сравнению с исходной мембраной: зарегистрировано увеличение предельной плотности тока и сокращение длины плато предельного тока (Рис. 1а). Это обусловлено интенсификацией сверхпредельных механизмов массопереноса, в частности электроконвекции. Модификация также приводит к замедлению скорости снижения рН в камере обессоливания (Рис. 1б), причиной которой является замена функциональных групп.

Литература

1. Tsai J.-H., Macedonio F., Drioli E. [и др.] Membrane-based zero liquid discharge: Myth or reality? // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017, V. 80, p. 192–202.
2. Sata T. Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007.



Изучение электронных свойств полиароматических углеводов

Согомонян К.А.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: sogkarina@gmail.com

Непланарные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – это пирамидализованные полиены, состоящие из конденсированных шестиугольных и пятиугольных ароматических структур, которые можно считать подструктурами фуллеренов. Такие соединения демонстрируют лучшие акцепторные свойства по сравнению с планарными ПАУ. К примеру, первый потенциал восстановления индацинопицена находится в области -1.92 В, а потенциал окисления в области $+1.1$ В относительно ферроцена. Эти данные позволяют сделать вывод, что данное соединение может быть использовано в качестве π -акцепторного материала. Их умеренная растворимость и стабильность в ходе процесса сублимации по сравнению с планарными ПАУ – ключевой фактор, позволяющий использовать их в производстве устройств из класса органической электроники на основе тонких пленок [1].

Объектами исследования данной работы являются ряд полиеновых структур различной топологии. В работе изучены их электронные свойства методом флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазонах. Электрохимические свойства исследованы с использованием циклической вольтамперометрии. Кроме того, проведены квантово-химические расчеты энергии граничных орбиталей методом функционала плотности.

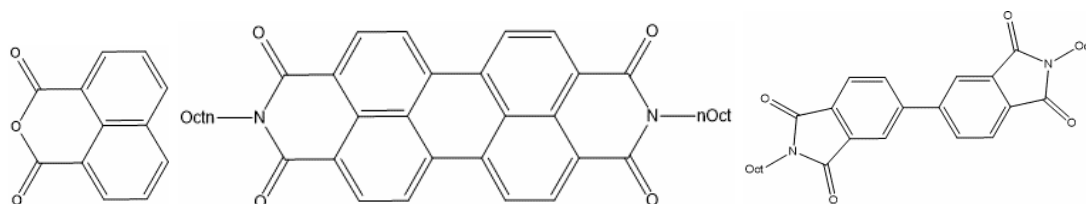


Рис.1 Примеры изученных непланарных полиароматических структур

Литература

1. Rybalchenko A. V. et al. Electron affinities of [5, 6]-open and [5, 6]-closed adducts of trifluoromethylfullerene Cs-C70 (CF3) 8: even one bond matters! //Electrochimica Acta. 2016, V. 191. p. 980-986.

**Комплекс CHF...HF: колебательный спектр и необычная фотохимия****Сосулин И.С., Тюрин Д.А., Фельдман В.И.**

Аспирант, 3 года обучения

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ilyasosulin@yandex.ru

Межмолекулярные комплексы с водородной связью играют важную роль в различных областях молекулярной физики, химии и биологии. Комплексы стабильных молекул подобного типа давно и хорошо изучены, в то время как информация о комплексах высокореакционноспособных частиц (таких, как радикалы и карбены) крайне ограничена. Один из наиболее эффективных путей их получения связан с фотолизом или радиолизом подходящих прекурсоров в жестком инертном окружении при низких температурах [1].

В настоящей работе комплекс монофторкарбена CHF...HF был впервые получен в матрицах инертных газов и охарактеризован при помощи инфракрасной спектроскопии и *ab initio* квантово-химических расчётов [2]. В работе показано, что комплекс образуется в значительных количествах в образцах CH₂F₂/Ng (Ng = Ne, Ar) после облучения рентгеновским излучением при 6 К. Согласно результатам расчетов на уровне теории CCSD(T)/L3a_3, на поверхности потенциальной энергии, соответствующей данной системе обнаружено три истинных минимума, отвечающих межмолекулярным комплексам. Наиболее устойчивый комплекс (расчетная энергия связи 6,48 ккал/моль) стабилизируется за счёт водородной связи между неподелённой электронной парой карбена и атомом H(HF). Более слабые с энергетической точки зрения комплексы демонстрируют водородные связи между неподелёнными электронными парами разных атомов F(CHF) и H(HF). В экспериментальном колебательном спектре были обнаружены полосы поглощения, относящиеся к комплексу первого типа и отвечающие межмолекулярным колебаниям HF-CHF (либрации), валентным колебаниям C-F, C-H и H-F, а также деформационным колебаниям H-C-F. Отметим, что описываемые полосы в ИК-спектре были ранее отнесены к катион-радикалу CH₂F₂⁺ и анионному комплексу HF...CHF⁻ [3]. Однако приведенные в работе результаты расчёта спектроскопические параметров данных ионных частиц опровергают предыдущее отнесение и однозначно доказывают их принадлежность нейтральному комплексу монофторкарбена.

Комплекс CHF...HF под действием света с $400 < \lambda < 525$ нм превращается в исходную молекулу CH₂F₂. Динамика этого процесса интерпретирована в рамках концепции конических пересечений поверхностей потенциальной энергии основного и возбуждённого состояний CHF...HF.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90179.

Литература

1. Sosulin I.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. Communication: A hydrogen-bonded difluorocarbene complex: Ab initio and matrix isolation study // J. Chem. Phys. 2017, V. 147. № 13. p. 131102
2. Sosulin I.S., Tyurin D.A., Feldman V.I. A hydrogen-bonded CHF...HF complex: IR spectra and unusual photochemistry // J. Chem. Phys. Accepted. 2021.
3. Andrews L. and Prochaska F.T. Infrared spectra of the CH₂F₂⁺, CHF₂⁺, CHF⁺, and FH-(CHF)⁻ molecular ions in solid argon // J. Chem. Phys. 1979, V.70. p. 4714.





Криоскопическое и кондуктометрическое исследование состояния ионных пар на основе четвертичных аммониевых гидроксидов $R_nH_{4-n}N^+OH^-$ в полярных средах
Тарасова Д.А., Суханова Л.А., Режаббаев М.Л.

Студентка 4 курса

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

E-mail: tarasova_dasha1253@mail.ru

Четвертичные аммониевые гидроксиды (ЧАОН) относятся к классу ионных жидкостей, за их способность диссоциировать в водных и неводных растворах. Большое влияние на физические и химические свойства ЧАОН оказывает их взаимодействие с растворителем. В зависимости от природы и полярности растворителя в растворах, последние могут находиться не только в форме сольватированных ионов, но и их ассоциатов – ионных пар (ИП) или более крупных ассоциатов ИП.

В качестве объектов исследования были выбраны симметричные четвертичные аммониевые основания с общей формулой $R_4N^+OH^-$, где R – Me, Et, а также для сравнения $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+OH^-$.

Вычисленные методом криоскопии значения изотонического коэффициента i лежат в диапазоне от $i = 2 - 3,6$ для $R_4N^+OH^-$ при R с C4 до C16, что согласуется не только с образованием ассоциатов ионных пар, но и более крупных ассоциатов ИП в водных растворах. Зависимость удельной электропроводности $R_4N^+OH^-$ хорошо описывается линейной зависимостью от предельной электропроводности λ_0 ЧАОН, что согласуется с достаточно высокой степенью диссоциации аммониевых гидроксидов в водных растворах. При этом наблюдается слабая зависимость от длины радикала R.

В тоже время нами установлено [1], что для ЧАОН зависимость молярной электропроводности $\lambda = f(C^{1/2})$ имеет аномальный характер кривой, проходящей через максимум в отличие от λ солей $R_4N^+X^-$ имеющий плавный спадающий вид зависимости от $C^{1/2}$. Введение в систему 20 объем.% C_2H_5OH сохраняет аномальный характер $\lambda = f(C^{1/2})$, однако существенным образом меняет абсолютный диапазон значений λ для различных R.

При переходе от R = Me к R = Bu величина λ меняется практически в 6 раз, что подтверждает заметное влияние изменения полярности среды на ассоциацию ИП в водно-органических средах. Последнее предположение было подтверждено экспериментально для различных водорастворимых соразтворителей с ϵ от 2,2 до 46.

Одной из причин аномальной зависимости ЧАОН может быть присутствие $R_4N^+HCO_3^-$, за счет поглощения CO_2 атмосферы. Установлено, что при введении $NaHCO_3$ ($C \approx C_{R_4N^+OH^-}$) аномальная зависимость переходит в классический вид, характерный для солей $R_4N^+X^-$, при этом константа равновесия реакции обмена OH^- на HCO_3^- заметно увеличивается при переходе от R = Me к R = Bu, подтверждая понижение основных свойств ЧАОН с ростом длины радикала.

Таким образом, аномальное поведение симметричных четвертичных аммониевых гидроксидов $R_4N^+OH^-$ в полярных средах определяется присутствием в водных растворах ИП и их агрегатов, а также влиянием полярности среды на степень диссоциации ИП.

Литература

1. Аномальное поведение супрамолекулярных систем на основе четвертичных аммониевых солей и гидроксидов в водных растворах / Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» 2020, УФУ, Екатеринбург. т. 2. с-224.





Испытание антрахинон-бромной проточной редокс-батареи с использованием неочищенных продуктов сульфирования антрахинона в качестве анолита

Чикин Д.В., Пичугов Р.Д., Петров М.М.

Студент, 1 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтехимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: allies330@gmail.com

В современном мире каждый год растет число альтернативных источников энергии. Например, у солнечных и ветряных электростанций время пика генерации энергии отличается от времени спроса на электроэнергию. Для накопления электроэнергии и потребления в нужное время суток используют проточные редокс-батареи (ПРБ). Актуальной задачей для развития распределенной энергетики является исследование новых соединений и их испытание в качестве энергоемких, безопасных, стабильных и доступных электролитов для ПРБ. Поэтому в последние годы большое внимание уделяют разработке органических электролитов. Из широкого спектра органических соединений моно- и дисульфопроизводные антрахинона обладают хорошими электрохимическими свойствами (имеют высокие скорости электронного переноса и могут быть окислены/восстановлены на инертных электродах), малыми затратами на их синтез и сравнительно высокой стабильностью. В работе [1] в качестве анолита использовалось дисульфопроизводное антрахинона, полученное из коммерческой дорогостоящей соли (динатриевая соль антрахинон-2,7-дисульфокислоты). Использование дорогостоящего электролита в ПРБ является ощутимым препятствием на пути к ее коммерциализации. Поэтому в рамках данной работы был осуществлен синтез сульфопроизводных антрахинона путем сульфирования антрахинона олеумом при повышенной температуре (150-160 °С) в течение 1-2 часов [2]. В качестве электроактивных компонентов положительного полупространства ячейки была выбрана редокс-пара бромид-аниона и молекулярного брома. Молекулярный бром обладает хорошей химической активностью и является единственным из неметаллов, который при нормальных условиях находится в жидком агрегатном состоянии. Помимо прочего, разность стандартных потенциалов отрицательного и положительного электродов антрахинон-бромной ячейки составляет 1,21 В, что является оптимальным для использования в ПРБ. Характеристики ПРБ исследовались с помощью вольт-амперных (ВАХ) и мощностных характеристик при состояниях заряда батареи (СЗБ) 100% и 50%. При СЗБ, равном 100%, ВАХ снимался методом хронопотенциометрии с компенсацией в потенциостатическом режиме; при СЗБ, равном 50%, - метод хронопотенциометрии с наложением токов чередующейся полярности. Исследование стабильности ВАХ проводилось в гальваностатическом режиме в пределах от 0 до 1,3 В. Таким образом, был синтезирован электролит (смесь антрахинон-2-сульфо-, антрахинон-2,6-дисульфо- и антрахинон-2,7-дисульфокислот) из доступного сырья, который оптимален для использования в коммерческой ПРБ. Он показал результаты, сопоставимые с результатами работы ПРБ на основе дорогостоящей коммерческой соли (динатриевая соль антрахинон-2,7-дисульфокислоты). Использование такого синтезированного электролита позволит добиться низкой стоимости энергии за кВт/ч. Данный подход является перспективным в контексте развития технологии антрахинон-бромной ПРБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-3759.2021.1).

Литература

1. Michael J. Aziz et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery // Nature. 2014, V. 505. p. 195-198.
2. Rogers et al. Process of Sulphonating Anthraquinone and its Derivatives // US Patent. 1934, p. 1-8.



Электрически контролируемое выделение ионов кальция из биомиметических полимеров

Щуркина М.А.,¹ Михайлова М.А.,¹ Илларионов Г.А.,¹ Кучур О.А.,¹ Колчанов Д.С.,¹ Морозова С.М.²

Студент, 1 курс магистратуры

¹ Университет ИТМО, международный научный центр SCAMT, Санкт-Петербург, Россия

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: shchurkina@scamt-itmo.ru

Заживление ран включает молекулярную межклеточную коммуникацию, чьи механизмы всё ещё плохо изучены [1-3]. Понимание этих механизмов имеет важное значение для эффективного лечения ран [1].

Для исследования механизма межклеточной коммуникации под влиянием кальциевых волн было разработано устройство. Оно состоит из стекла с проводящим слоем оксида олова, легированного фтором (FTO), нанесенной на него полимерной пленкой, содержащей ионы кальция, и бассейна для клеток дермальных фибробластов человека. Разность потенциалов подается между электродом, погруженным в клеточную среду, и нижним слоем FTO, стимулируя высвобождение ионов кальция из полимера (Рис. 1). В качестве упомянутых полимеров были синтезированы и исследованы альгинат кальция и полиакрилат кальция. Пленки полимеров наносились на FTO методом спинового покрытия. Толщину пленок оценивали методом атомно-силовой микроскопии. Она варьируется от 10 до 30 нм. МТТ тест на дермальных фибробластах показал биосовместимость пленок (выживаемость клеток 85-90%). Выделившиеся ионы кальция детектировали спектрофотометрическим методом с индикатором ализарин красный С. Внешнее напряжение подавалось с амплитудами от -5 до +5 В и длительностью прямоугольных импульсов от 5 мин до 2 ч. Колебание ионов кальция наблюдалось от 0 до 6,2 ммоль/л. Эксперименты показали, что ионы кальция выделяются при разнице потенциалов от 0,1 до 1 В, а концентрация кальция увеличилась в 1,5 раза.

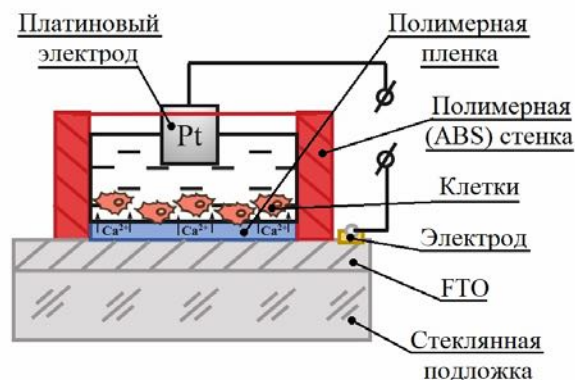


Рис. 1 Схема экспериментальной установки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-19-00433. Авторы выражают благодарность Морозову Максиму Игоревичу и Криштопу Владимиру Владимировичу за научное руководство.

Литература

1. Ghilardi S.J., O'Reilly B.M., Sgro A.E. Intracellular signaling dynamics and their role in coordinating tissue repair // Wiley Interdisciplinary Reviews: Systems Biology and Medicine. 2020, №12(3). p. 1–26.
2. Janssen L.J., Mukherjee S., Ask K. Calcium homeostasis and ionic mechanisms in pulmonary fibroblasts // Am. J. Respir. Cell Mol. Biol. 2015, №53. p. 135–148.
3. Smedler E., Uhlén P. Frequency decoding of calcium oscillations // Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj. 2014, №1840. p. 964–969.



Числа переноса ионов в щелочной хлоралюминатной ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолий хлорид

Эльтерман В.А., Бороздин А.В.

Аспирант, 4 курс

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: v.elterman@ihte.uran.ru

В течение последних пятидесяти лет производители аккумуляторов и учёные со всего мира вынуждены искать баланс между энергоёмкостью, стоимостью и безопасностью использования аккумулятора [1]. Новые алюминий-ионные аккумуляторы (АИА) привлекают внимание благодаря богатому запасу алюминия в земной коре, безопасности и большой теоретической ёмкости алюминиевого анода ($2978 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ и $8034 \text{ мАч}\cdot\text{мл}^{-1}$) [2]. Преимуществом АИА является увеличение количества циклов заряда/разряда без существенной потери ёмкости при больших плотностях тока разряда [3]. Наиболее подходящим электролитом для АИА является хлоралюминатная ионная жидкость (ИЖ) 1-этил-3-метилимидазолий хлорид ($\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMImCl}]$). Числа переноса ионов являются одним из важных транспортных параметров электролита, информация о которых может быть полезна для разработки наиболее удачных концепций конструкции аккумулятора [4]. Целью данной работы является определение чисел переноса ионов в $\text{AlCl}_3\text{--}[\text{EMImCl}]$ при мольных долях хлорида алюминия от 0.33 до 0.50 модифицированным методом Гитторфа при температуре 33°C .

Эксперименты проводили в перчаточном боксе UniLab MBraun в атмосфере сухого аргона. Измерительная кварцевая ячейка состояла из двух отсеков, разделенных пористой мембраной из асбеста. В качестве электродов использовали алюминиевую фольгу марки А5N (99.999 %, Rusal). Методика определения чисел переноса основана на изменении массы и состава исследуемой жидкости в отсеке, отделенном пористой мембраной, за счет переноса ионов в измерительный отсек и из него при пропускании электрического тока. Изменение массы контролировали на аналитических весах AND GH-202 с ценой деления 0.1 мг. Изменение состава ИЖ определяли по полученной зависимости удельной электропроводности от мольной доли AlCl_3 . Ток через измерительную ячейку задавали с помощью электрохимической станции Autolab 302N. Числа переноса катиона $[\text{EMIm}]^+$, полученные в нашей работе, равны 0.71 ± 0.02 для всех исследуемых составов и совпадают в пределах погрешности измерений с числами переноса катиона в работах [4, 5] – 0.71 ± 0.02 . Таким образом, применение методики определения чисел переноса в ячейке с асбестовой мембраной и определением состава ИЖ по зависимостям удельной электропроводности от мольной доли AlCl_3 достаточно точно позволяет определить числа переноса в подобных системах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90032.

Литература

1. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries // Nature. 2008, №451(7179). p. 652–657.
2. Lee S., Cho J. Critical requirements for rapid charging of rechargeable Al- and Li-ion batteries // Angewandte Chemie International Edition. 2015, №54(33). p. 9452–9455.
3. Yolshina L.A., Shevelin P.Yu., Druzhinin K.V., Elterman V.A., Yolshina V.A., Muradymov R.V. Fast-charged aluminum-ion battery with aluminum-graphene nanocomposite anode // Ionics. 2021, №27(1). p. 249–258.
4. Dymek C.J., King L.A. Transport numbers in molten aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures // Journal of The Electrochemical Society. 1985, №132(6). p. 1375–1380.
5. Hussey C.L., Sanders J.R., Oye H.A. Transport numbers in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid // Journal of The Electrochemical Society. 1985, №132(9). p. 2156–2158.



Кинетика электровосстановления кислорода в $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ расплавленном электролите при низких парциальных давлениях CO_2

Язев А.Е.^{1,2}

Студент, 1 курс магистратуры

¹Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра технологии электро-химических производств, Екатеринбург, Россия

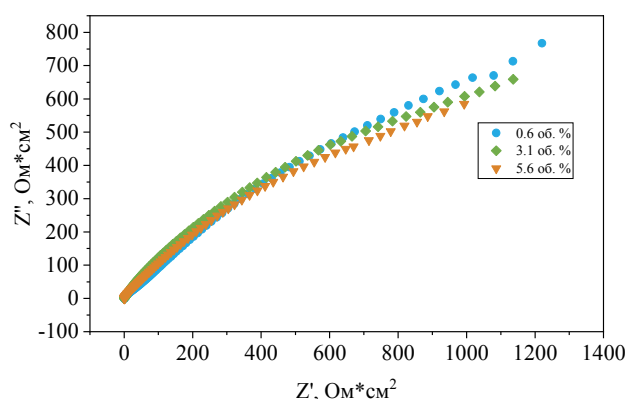
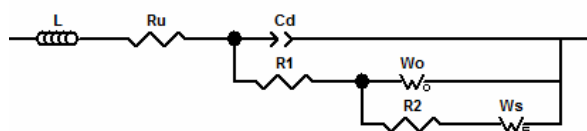
²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: alexondron98@gmail.com

Ограниченность природных запасов ископаемого топлива и все возрастающее негативное влияние современного технологического комплекса на экологию и климат планеты делают переход к низкоуглеродной экономике неизбежным. Одной из перспективных технологий, развиваемых для снижения углеродного следа, является технология электрохимического захвата углекислого газа с использованием расплавленных карбонатных электролитов [1].

В работе приведены результаты исследования кинетики электровосстановления кислорода в $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ расплавленном электролите на гладком золотом электроде. Исследования проводились при концентрации CO_2 равной атмосферной 0.04 об. % и варьируемой концентрации паров воды 0.0 – 5.6 об. % в диапазоне температур 550 – 650°C.

Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса были определены кинетические параметры электровосстановления кислорода. Для интерпретации результатов импедансной спектроскопии был рассмотрен ряд эквивалентных схем, учитывающих диффузию, гетерогенный перенос заряда и гомогенную химическую реакцию. Схема, продемонстрировавшая лучшие результаты подгонки, представлена на рисунке. В данной схеме учитывается последовательное восстановление ионов O_2^- (R_2 , W_s) до O_2^{2-} (R_1 , W_0) и далее до O^{2-} . Установлено, что вкладом сопротивлений гетерогенного переноса заряда R_1 и R_2 при низких парциальных давлениях CO_2 можно пренебречь, а основной диффундирующей частицей является пероксидный ион. Энергия активации переноса пероксидного иона в диапазоне 550 – 650°C составила 38 кДж/моль, что совпадает с величинами, приводившимися ранее в литературе для высоких парциальных давлений CO_2 . Сопротивление переноса O_2^{2-} при 600°C составило 406 Ом $\text{cm}^2 \text{s}^{-0.5}$. Влияние паров воды на спектры импеданса, представленные на рисунке, оказалось неоднозначным. Повышение концентрации воды, как и ожидалось, приводило к снижению импеданса на низких частотах, однако поведение в высокочастотной области оказалось немонотонным.



Эквивалентная схема и спектры импеданса, концентрация паров H_2O 0.6 – 5.6 об.%, 600°C

Литература

1. Bove D et al., Process analysis of molten carbonate fuel cells in carbon capture applications, International // J. of Hydrogen Energy, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.020>.

Подсекция

«Физическая химия III: процессы с участием ионов и радикалов в конденсированных средах и на межфазных границах (электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия)»



Синтез и исследование электрокаталитических свойств PtRh/C и PdRh/C катализаторов в реакции электроокисления метанола и этанола для прямых спиртовых топливных элементов

Яльмаев А.Б.^{1,2}, Дерендяев М.А.^{1,2}, Корякин Д.В.^{1,2}, Филалова Э.М.^{1,2}, Герасимова Е.В.², Левченко А.В.²

Студент, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: azatyalmaev@gmail.com

Спиртовые топливные элементы (СТЭ) имеют ряд преимуществ по сравнению с водородными. Хранение спирта безопаснее, чем водорода и энергетическая емкость у спиртов выше, чем у водорода.

Требования к анодным катализаторам для СТЭ выше. Это связано не только с более агрессивной средой системы, но и каталитической способностью к окислению спиртов.

Нами были синтезированы PtRh/C и PdRh/C катализатор. Синтез осуществлялся путем восстановления H_2PtCl_6 , RhCl_3 и PdCl_2 , RhCl_3 в щелочной среде борогидридом натрия при постоянном перемешивании в атмосфере аргона.

Морфологический и микроанализ анализ проводился на электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25 с EDX системой для микроанализа. Средний размер биметаллических агломератов наночастиц для катализаторов составлял около 10 нм. Электрохимический анализ проводился в трехэлектродной электрохимической ячейке. Катализаторы испытаны в кислой и щелочной среде в реакциях электроокисления метанола и этанола. Удельная электрохимически активная площадь поверхности катализаторов в кислой среде определялась методом десорбции адатомов меди. Измерения проводились на потенциостате Elins «ПИ – 20X. В качестве сравнения, также был изучен коммерческий PtRu/C катализатор.

В результате электрохимических испытаний показано, что катализатор PdRh/C не окисляет метанол и этанол в кислой среде и перспективен для использования на катоде метанольного топливного элемента как индивидуально, так и в составе градиентных катодных каталитических слоев. В то же время, разработанный электрокатализатор PtRh/C перспективен для применения в этанольных топливных элементах, работающий как с кислым, так и со щелочным электролитом. При этом как в щелочной, так и в кислой среде, наблюдаемый удельный ток окисления спиртов превышает таковой на коммерческом катализаторе PtRu/C, при меньших или сравнимых потенциалах начала окисления.

Работа выполнена по теме Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5).

Литература

1. Corti H.R. and Gonzalez E.R. Introduction to Direct Alcohol Fuel Cells // Direct Alcohol Fuel Cells. 2014, pp 1-32
2. Jurzinsky T., Bär R., Cremers C., Tübke J., Elsner P. Highly active carbon supported palladium-rhodium PdXRh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs) // Electrochimica Acta. 2015, V. 176. p. 1191–1201
3. Lugar R.G. Center for Renewable Energy, Indiana University Purdue University Indianapolis New Understandings of Ethanol Oxidation Reaction Mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C Catalysts in Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells // Applied Catalysis B: Environmental. 2017, p. 3-5.





**Polymeric nickel complexes with SalEn-type ligands
as catalysts for photoelectrocatalytic hydrogen peroxide production**

Novoselova J.V.

Research engineer

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry

St. Petersburg, Russian Federation

E-mail: julivit.n@yandex.ru

Electroactive and conductive polymers based on transition metal complexes with Salen-type ligands are of interest as potential materials for energy storage and solar energy conversion. In view of the known ability of polymerized metal Salen complexes to catalyze oxygen reduction [1], materials of this class are prospective candidates as catalysts for photoelectrocatalytic H₂O₂ production.

In this work, I report my research on investigation of photoelectrocatalytic properties of materials based on polymers transition metal complexes with SalEn-type ligands.

The research of photoelectrochemical properties of materials was conducted in the heterogeneous systems containing applied on a surface of optically – transparent electrodes of a covering on the basis of polymeric complexes, immersed in electrolyte solution. By electropolymerization the polymeric complex. Researches of electrochemical and photoelectrochemical properties when lighting and in dark conditions were conducted by methods of a cyclic voltammetry and measurement of photocurrent in water 0,1M Na₂SO₄ solution. As a source of radiation monochromatic diode light sources have been used. Oxygen has been in addition entered into the solution washing a film. Monomeric and polymeric complexes of type [M(SalEn)] where M = Ni, when lighting by visible light enter with molecular oxygen photochemical redox reaction.

This research has shown the possibility of using one of the synthesized photosensitive polymer complexes in a photoelectrochemical solar energy converter by making a model of photoelectrochemical generator, wherein the optically transparent electrode modified polymer complex poly-[Ni(MeOSalen)] was used as the working electrode. The design of the photoelectrocatalytic system was necessary to determine the maximum of generated concentration of H₂O₂ as a photo-reduction product of O₂, and to study of the influence of hydrogen peroxide concentration on the photoactivity of a polymer complex. The formation of H₂O₂ occurred through photoexcitation of the polymer complex film deposited on a conductive substrate (ITO glass).

The assembled system confirmed the possibility of its use for the creation of photoelectrochemical generators both for the production of electricity and for the synthetic production of hydrogen peroxide.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant number 18-03-00864).

References

1. Miomandre F., Audebert P., Maumy M., Uhl L. Electrochemical behaviour of iron(III) salen and poly(iron-salen). Application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and oxygen // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2001, V. 516. №1-2. p. 66-72.





ПОДСЕКЦИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Жюри:

Авдеев Виктор Васильевич, *зав. каф. ХТиНМ, д.х.н., проф. (председатель)*

Булгаков Борис Анатольевич, *к.х.н., с.н.с. (зам. председателя)*

Жуковская Евгения Сергеевна, *к.х.н. (секретарь)*

Ионов Сергей Геннадьевич, *д.ф.-м.н., проф.*

Иванов Андрей Владимирович, *к.х.н.*

Нечаусов Сергей Сергеевич, *к.х.н.*

Морозов Олег Сергеевич, *инж.*





Возможности катодной электролитно-плазменной бороцементации для поверхностного упрочнения малоуглеродистых сталей

Авакян В.С., Пская Е.К., Наумов И.М., Бутина О.Н.

Студентка, 2 курс бакалавриата

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

E-mail: veraavakyan25@gmail.com

Целью работы является изучение эффективности катодной электролитно-плазменной бороцементации стали 20 в водном растворе электролита на основе хлорида аммония, борной кислоты и глицерина.

Катодной бороцементации подвергались образцы из стали 20 диаметром 11 мм и высотой 15 мм в электролите, содержащем хлорид аммония (10% масс.), борную кислоту (3% масс.) и глицерин (8% масс.). Температура насыщения поддерживалась равной 850°C, а температура электролита – 30±2°C. Обработка проводилась в течение 5–30 минут в электролитической ячейке в условиях контролируемой гидродинамики. По истечении времени насыщения образцы закалялись в электролите.

Бороцементация стали 20 при 850°C приводит к формированию на поверхности образца наружного оксидного слоя и боридно-мартенситного [1] слоя в структуре стали, толщины которых зависят от продолжительности процесса и возрастают с увеличением времени обработки. Катодный нагрев в боридно-углеродном электролите в течение 5 минут позволяет сформировать диффузионный слой толщиной около 55 мкм. После увеличения продолжительности процесса до 10 минут толщина слоя возрастает практически в 2 раза, до 100 мкм. Бороцементация в течение 20 и 30 минут приводит к формированию слоя толщиной 130 и 140 мкм соответственно.

Средняя Рашероховатость поверхности стали после насыщения в течение 5–20 минут составляет 2,0±0,2 мкм, что в 2 раза превышает шероховатость исходной поверхности (1,0±0,1 мкм). К развитию рельефа на поверхности образцов приводит конкуренция между высокотемпературным окислением и разрушающим действием электрических разрядов в электролитной плазме, в результате которого наружный слой частично отслаивается в процессе химико-термической обработки. Оголенные участки поверхности вновь окисляются и снова подвергаются действию разрядов, что приводит к образованию кратеров на поверхности детали. После бороцементации до 30 минут шероховатость поверхности снижается до 0,9±0,1 мкм, что указывает на преобладание высокотемпературного окисления над действием разрядов. Кроме того, с увеличением времени бороцементации стали от 5 до 30 минут масса образцов уменьшается с 80 до 490 мг в результате эрозии наружного слоя под действием разрядов.

Установлено, что бороцементацией в независимости от продолжительности процесса достигается максимальная микротвердость диффузионного слоя 950–970 НВ, что в 6,5 раз превышает значение микротвердости необработанной стали (150 НВ) и в 2 раза после локальной закалки стали (около 500 НВ) соответственно. При этом, общая толщина упрочненного слоя превышает 400 мкм, а продолжительность процесса влияет только на распределение микротвердости в глубину образца.

Таким образом, проведение катодной электролитно-плазменной бороцементации стали 20 при 850°C в электролите, содержащем 10% хлорида аммония, 3% борной кислоты и 8% глицерина эффективно и позволяет увеличить микротвердость сплава в 6,5 раз за счет диффузии бора и углерода в структуру материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

Литература

1. Kusmanov S.A., Tambovskii I. V., Naumov A. R., D'yakov I. G., Kusmanova I. A., Belkin P. N. Anodic electrolytic-plasma borocarburing of low-carbon steel // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. Vol. 53. No. 3. pp. 488–494.





Модификация полимерного связующего шихты гранулирования молибденитового концентрата

Адинаев Х.Ф., Сафаров Ё.Т., Гуро В.П.

Соискатель степени PhD

Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, Ташкент

E-mail: adinayev.h.f@gmail.com

Существующая в АО «Алмалыкский ГМК» технология окислительного обжига молибденитового концентрата (МОК) в барабанной печи не удовлетворяет современным требованиям производительности (длительность цикла обжига загрузки 7 ч) и включением в шихту каолина (до 8-9% масс.), затрудняющего переработку золото-, серебро- содержащего кека выщелачивания огарка промпродукта молибденового. Актуальной задачей стала замена каолина на беззольный органический связующий и барабанной печи на высокопроизводительную печь кипящего слоя. Роль связующих окатывания в металлургии общая: коллоидный агент (например, каолин) обеспечивает когезионную сцепку минеральных частиц, обеспечивая прочность, а полимер выполняет роль диспергирующего агента. Практика применения ряда полимеров выявила недостатки: коррозионное воздействие на металл печи обжига и слипание гранул.

Критерием выбора органического связующего гранулирования МОК стала беззольность при 600 °С обжиге [1]. Рассматривались полимеры: 1) На-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) и NH₄-КМЦ; 2) полиакриламид-гель (ПАА-гель); 3) полиакриламид флокулянт (ПАА-ГС); 3) продукт гидролиза отхода производства полиакрилонитрильного волокна СК-Н. Из них беззольными и технологически приемлемыми полимерами признаны ПАА-ГС, ПАА-гель, СК-Н, природные полимеры – кукурузная патока [2], кукурузный декстрин [3]. Задачами исследования стало сравнительное (с каолином) испытание прочности сформированных ими гранул МОК и эффективность содового выщелачивания полученного от их обжига огарка. Установлено, что существующая каолиновая шихта, смесь полимера СК с каолином, смесь полимера ПАА-ГС с каолином, и другие комбинации придают гранулам прочность (Р), не всегда удовлетворяющую норме Р=1÷4 МПа. При занижении или завышении этого показателя в огарке растет содержание серы (норма: до 1.5%).

Подобраны беззольные органические связующие МОК на основе полиакрилонитрила, кукурузной патоки и декстрина. Разработан новый состав шихты гранулирования МОК на их основе, облегчающие извлечение Re, Mo, Au, Ag из огарка.

Показано, что замена кукурузной патоки на декстрин увеличило клеящую способность связующего компонента, так как декстрин обладает большей клеящей способностью, по сравнению с патокой, при концентрации 1,0-1,5 % (сухого вещества), по сравнению с патокой (3-4 % раствора патоки, 25 %-ой в воде). При этом качество получаемых в печах кипящего слоя окатышей – не хуже продукта из шихты с патокой или с каолином, отвечая имеющимся техническим условиям TSh 64-23283880-07:2013 на огарок промышленный продукта молибденового (Узстандарт, 2013).

Литература

1. V. P. Guro, F. M. Yusupov, M. A. Ibragimova, F. G. Rakhmatkarieva. The choice of optimal binder for molybdenite concentrate granulation // *Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals)*. 2016. No. 2. pp. 68–73; DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2016.02.11>

2. Патент RU 2353678 «Способ окомкования сульфидных молибденитовых концентратов» С1 МПК; С22В1/244 (2006.01); Заявка: 2007125956/02, 10.07.2007; Дата начала отсчета срока действия патента: 10.07.2007; опубликовано: 27.04.2009

3. Патент UZ IAP 06177 С «Способ окомкования сульфидных молибденитовых концентратов», Приоритет 23.01.2020 по заявке IAP20170198, авторы: Гуро В.П., Ибрагимова М.А., Сафаров Е.Т. Выдан 31.03.2020. Бюл., № 3.





Разработка эластомерных материалов на основе смесей нитрильных и диеновых каучуков с улучшенными эксплуатационными свойствами

Аладова А.А.

Студент, 2-й курс Магистратура

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»,
Институт Естественных наук, Якутск, Россия

E-mail: alan_myau@mail.ru

В настоящее время актуальными проблемами являются низкие морозо- и износостойкость, а также малая стойкость в агрессивных рабочих средах эластомерных материалов. Это касается резин, которые применяются в качестве основы для создания уплотнительных устройств в технике, эксплуатирующейся в регионах с суровыми климатическими условиями, в том числе в Республике Саха (Якутия). При создании морозостойких резин решающую роль играет тип каучука (полярные или неполярные). Одним из перспективных способов решения данной проблемы является использование смесей каучуков [1]. В проведенной ранее работе [2] была показана целесообразность применения в качестве полимерной основы смеси диеновых (неполярных) и нитрильных (полярных) каучуков, были рассмотрены различные соотношения компонентов отличающихся по природе каучуков.

Целью данной работы является разработка морозостойких и агрессивностойких эластомерных материалов на основе смесей нитрильных (БНКС-18) и диеновых (СКИ-3, СКД) каучуков, которые будут применяться для создания деталей для техники, эксплуатирующейся в климатических условиях севера и Арктики.

В данных материалах для разработки и нахождения оптимального состава, обеспечивающего сочетание морозо-, износо-, маслостойких свойств, были выбраны определенные соотношения полимерных компонентов. Эксплуатационные свойства исследованных резин, приведенные ниже в таблице 1. Физико-механические показатели отвечали требованиям для уплотнительных резин.

Таблица 1

Основные свойства резин на основе бутадиен-нитрильного (БНКС-18) и диеновых (СКД, СКИ-3) каучуков

Резиновая смесь	ОДС, %	Q, %		K _с , %	ΔV, см ³
		ВМГЗ	Б-3В		
1. НД-0-100	61,2	46,97	30,07	0,87	1,502
2. НД-10-90	59,5	42,60	31,02	0,76	1,271
3. НД-30-70	58,1	32,31	28,48	0,53	1,167
4. НД-40-60	62,2	27,10	34,46	0,53	1,137
5. НД-50-50	64,5	19,17	33,68	0,45	1,011
6. НД-60-40	61,3	16,53	34,04	0,56	1,069
7. НД-70-30	61,2	13,13	34,75	0,73	1,158
8. НД-100-0	74,0	1,94	26,09	0,37	1,202

В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее высоким комплексом свойств обладают композиции с соотношением нитрильных и диеновых каучуков 60:40 или 70:30 соответственно. Рецептуры смесей №7 и №6 также показали отличные низкотемпературные свойства и могут быть рекомендованы в качестве основы для создания резинотехнических изделий, для эксплуатации в условиях низких температур и воздействия агрессивных сред.

Литература

1. Дьяконов А.А., Петрова Н.Н., Слепцова С.А., «Изготовление нанокompозитов на основе эластомеров». - СВФУ курсы повышения квалификации.
2. Петрова Н.Н., Мухин В.В., Капитонов Е.А., Афанасьев А.В. «Разработка стойких к авиационным синтетическим маслам резин на основе смесей нитрильных и диеновых каучуков». – Вестник СВФУ, № 6 (56) 2016.





3D-печатные функциональные материалы на основе оптически активной нанокристаллической целлюлозы для защиты продукции

Александрова Д.Д.¹, Шаповалова О.Е.¹, Ткаченко О.В.¹, Навроцкая А.Г.¹,
Александрова А.А.²

Студент, 2 курс магистратуры

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО,
мегафакультет биотехнологии и низкотемпературных систем, химико-биологический
кластер, научно-образовательный центр химической инженерии и биотехнологий,
Санкт-Петербург, Россия

²Университет экономики и управления, Симферополь, Россия
E-mail: aleksandrova@scamt-itmo.ru

3D-печать является развивающейся технологией и в последние годы привлекает к себе большее внимание как одна из наиболее дешевых аддитивных технологий для создания большого диапазона объектов, начиная от промышленных, таких как лопасти турбин или ювелирные изделия, до биотканей, таких как роговица глаза, искусственные сердечные клапаны и др.

Одним из наиболее популярных и дешевых классов веществ для 3D-печати являются полимерные молекулы, такие как полимолочная кислота, акрилонитрилбутадиенстирол и нейлон, однако в процессе работы с ними могут выделяться летучие органические соединения и ультрадисперсные аэрозоли, которые могут быть вредны для человека [1]. Данный факт стимулирует на создание низкоэмиссионных и менее токсичных, биоразлагаемых материалов для 3D-печати, особенно для применений в биомедицинских целях.

Большое внимание было уделено разработке печатных биополимерных композитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Натуральные полимерные гидрогели, такие как коллаген, альгинат, хитозан и гиалуроновая кислота, были использованы для приготовления скаффолдов методом 3D-печати и показали хорошие результаты [2, 3]. Целлюлоза также является природным полимером, с помощью которого можно изготавливать дешевые и биоразлагаемые 3D-объекты. Гидрогели наноцеллюлозы, проявляющие свойства разжижения при сдвиге, можно рассматривать как экструзируемые прекурсоры для 3D-печати. При этом, поверхность нанокристаллической целлюлозы может быть модифицирована для расширения потенциальных областей её применения.

В данной работе предлагается использовать материал на основе нанокристаллической целлюлозы и синтезированных «*in situ*» углеродных наноточек в качестве модифицирующих агентов для создания перспективных чернил для защитной 3D-печати.

Углеродные наноточки были синтезированы на поверхности нанокристаллической целлюлозы несколькими методами, исследована взаимосвязь физических и оптических свойств полученных композитов в зависимости от условий синтеза. Получены гибридные материалы с разными оптическими свойствами и гидрогели, пригодные для экструзионной 3D-печати. Было показано, что такие 3D-печатные конструкции могут использоваться для защиты различных продуктов и создания сенсоров на их основе.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ
(проект No.075-15-2019-1896).

Литература

1. Oskui, S.M. Assessing and reducing the toxicity of 3d-printed parts // Environmental Science & Technology Letters. 2015, № 3(1). p. 1–6.
2. Chimene, D. Advanced bioinks for 3d printing: a materials science perspective // Annals of Biomedical Engineering. 2016, № 44(6). p. 2090–2102.
3. Jungst, T. Strategies and molecular design criteria for 3d printable hydrogels // Chemical Reviews. 2016, № 116(3). p. 1496–1539.



Изучение термических и механических свойств легкоплавких смесей малеимидов, модифицированных фталонитрильными группами

Александрова А.А.,¹ Нечаусов С.С.²

Студент, 2 курс магистратуры

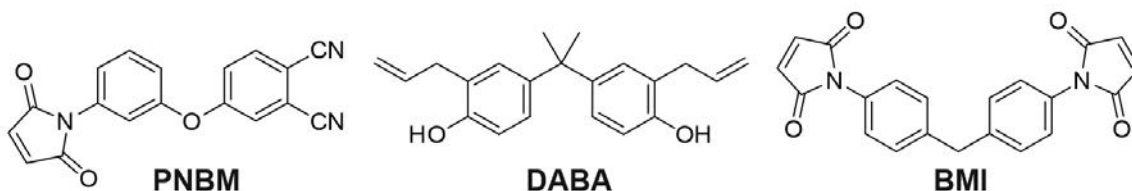
¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: aleksanova.aa@mail.ru

Бисмалеимидные смолы (БМИ) представляют класс термостойких термореактивных полимеров, обладающих целым рядом полезных свойств для промышленного применения, особенно в аэрокосмической области. В обзоре [1] показано, что по термо- и теплостойкости и комплексу механических свойств БМИ превосходят более широко используемые в промышленности эпоксидные связующие при этом имеют сравнимые с ними механические характеристики.

Основной проблемой, связанной с использованием БМИ в качестве связующих для ПКМ, является высокая хрупкость продуктов гомополимеризации БМИ. На практике их применяют только в смесях с сополимерами, одним из наиболее применяемых является дилаллил бисфенола А (DABA), однако его использование приводит к уменьшению теплостойкости.



С целью повышения термо- и теплостойкости полимеров из малеимидных композиций был синтезирован мономер, содержащий малеимидный и фталонитрильный фрагменты. Мономер PNBM имеет относительно низкую температуру плавления 107 °С и как следствие смесь PNBM с DABA характеризуется широким технологическим окном (180 °С). Был получен комплекс свойств смеси PNBM с DABA, из результатов анализов ДМА, ТГА и испытаний на трещиностойкость и изгиб. В таблице 1 приведены сравнение данных по тепло- и термостойкости, а также механических свойств смесей.

Таблица 1 Сравнение характеристик полученной смеси PNBM-DABA с BMI-DABA

	$T_{5\%}^{N_2}$, °С	КО при 800 °С, %	$G' RT$, МПа	$G' 300^\circ\text{C}$, МПа	K_{Ic} , МПа*м ^{0.5}	G_{Ic} , Дж*м ⁻²	$\sigma_{изгиб}$, МПа
BMI-DABA[2]	407	37	3954	512	0.8 – 1.4	250-500	115
PNBM-DABA	456	76.4	4367	2125	1.08	308	108

Как видно из таблицы, $T_{5\%}$ модифицированной матрицы значительно повысилась (на 50°С), коксовый остаток при 800 °С увеличился вдвое вырос модуль упругости как при комнатной температуре, так и при 300 °С. Это связано с тем что появились более термостойкие фталонитрильные фрагменты в структуре полимерной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 20-79-00146.

Литература

1. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides // Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd, 2017. Т. 69. С. 1–21.
2. Gu J. и др. Fabrication of modified bismaleimide resins by hyperbranched phenyl polysiloxane and improvement of their thermal conductivities // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2016. Т. 6, № 62. С. 57357–57362.

**Получение УУКМ из ПКМ с фталонитрильными матрицами в два цикла****Алешкевич В.В., Булгаков Б.А., Авдеев В.В.**

Аспирант 3 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, кафедра ХТНМ, Москва, Россия

E-mail: vladislav.aleshkevich@gmail.com

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) представляют собой уникальный класс композиционных материалов, обеспечивающий их применение при повышенных температурах за счёт их высокой термостабильности и относительно высокой механической прочности при температурах выше 600°C. [1] Основное применение УУКМ находят в аэрокосмической промышленности и производстве тяжелых транспортных средств, таких как тормозные системы [2], аппараты химической промышленности для высокотемпературных операций [3], а также в некоторых других областях, где термостойкость является существенным фактором. Основным методом изготовления УУКМ является карбонизация углепластиков, в первую очередь, с фенольными матрицами. Основная проблема данной технологии заключается в относительно низких значениях коксового остатка (~55%), что вызывает необходимость проведения нескольких итераций карбонизации и пропитки. [3] Фталонитрилы (ФН) известны наибольшим коксовым остатком среди полимеров (до 80%), а разработка низкоплавких ФН позволила получать полимерные композиционные материалы (ПКМ) экономически эффективными методами [4,5], что предоставляет возможность рассматривать ФН как источник углерода при производстве УУКМ. [6]

Особенностью изготовления УУКМ является необходимость в проведении нескольких циклов пропитки-карбонизации. В данной работе было проведено два полных цикла с карбонизацией при 1000°C на первом этапе и при 1800°C — на втором. Процесс инфузии на обеих стадиях проводился фталонитрильным связующим. Карбонизация до 1000°C проводилась по следующему режиму, изученному ранее: RT → 450°C за 10ч, 450°C → 700°C за 34ч, 700°C → 1000°C за 10ч, выдержка при 1000°C в течение часа. Карбонизация до 1800°C образцов после повторной инфузии проводилась по следующему режиму: RT → 1800°C за 6ч, выдержка при 1800°C в течение 1ч. Ниже представлены результаты работы.

	Один цикл	Два цикла
Плотность, г/см ³	1,71	1,73
Прочность при межслоевом сдвиге, МПа	7,1	14,1
Прочность при сжатии, МПа	80,1	114,3

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0)

Литература

1. Manocha L.M. // *Sadhana*. Springer India, 2003. Vol. 28, № 1–2. P. 349–358.
2. Mohanty R. et al. // *Def. Sci. J.* 2013. Vol. 63, № 5. P. 531–538.
3. Fitzer E., Manocha L.M. *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
4. Bulgakov V.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 3. P. 257–259.
5. Bulgakov V. et al. // *J. Compos. Mater.* 2017. Vol. 51, № 30. P. 4157–4164.
6. Aleshkevich V. V et.al. // {IOP} Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2019. Vol. 683. P. 12023.





Смешанные оксиды как каталитическая система акваконверсии углеводородов нефтяных остатков

Амансарыев А.Б.

Студент, 3 курс бакалавриата

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Институт нефти, химии и нанотехнологии, Казань, Россия

E-mail: mansaryyev.00@gmail.com

Переработка тяжелых нефтяных остатков (гудрона) является весьма сложным, дорогим, энергозатратным, но актуальным процессом. Одним из дешевых и простых способов превращения высокомолекулярных соединений гудрона в светлые дистилляты является процесс акваконверсии в присутствии каталитических систем [1].

Работа посвящена изучению переработки гудрона в процессе акваконверсии в присутствии каталитических систем. В качестве каталитических систем для данного процесса были выбраны Ni-Cr смешанные оксиды при разном соотношении катионов при синтезе, которые помимо каталитической, также проявляют магнитную активность, что позволит извлечь их из реакционной массы. Оксиды смешанного фазового состава получали методом соосаждения по методике [2]. Акваконверсия гудрона проводилась в реакторе автоклавного типа при температуре 300-420 °С и давлении 12 МПа, содержание воды – 25% на гудрон, количество каталитической системы - 1 грамм. Хроматография, измерение плотности и вязкости полученных в ходе акваконверсии продуктов позволили оценить каталитическую активность смешанных оксидов. Магнитная способность оценивалась методом ЭПР и оценкой степени извлечения магнитом из различных сред.

Для определения текстурных свойств был проведен ряд физико-химических методов анализа. Удельная площадь поверхности у образца с $Ni^{2+}/Cr^{3+}=2$ в среднем на 37 м²/г больше чем у образца с соотношением равным 3, помимо этого у него наблюдается наличие микропор. Однако в реакциях акваконверсии гудрона образец с соотношением 3 показал лучший результат: увеличение выхода средних дистиллятов до 37%, что прежде всего связано с устранением диффузных ограничений за счет высоких показателей среднего диаметра пор (8,390 нм). Также такая каталитическая система показала высокую степень извлечения (67%), причиной чему является уменьшение вязкости и плотности продуктов.

Оксиды смешанного фазового состава на основе Ni-Cr могут быть использованы в качестве каталитических систем процесса акваконверсии гудрона. На это указывает их текстурные и каталитические характеристики. Помимо этого, такие системы способны удаляться из реакционной смеси, что позволит контролировать реакцию, удалять механические примеси и использовать такие системы повторно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90120.

Литература

1. Sagayaraj R. et al. Structural, morphological and magnetic characters of PVP coated ZnFe 2 O 4 nanoparticles //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Т. 29. – №. 3. – С. 2151-2158.
2. Ptak M. et al. Temperature-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn–Teller distorted NiCr2O4 powders //Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – Т. 201. – С. 270-279.





Синтез и исследование новых перфторкарбоксилатов для получения неорганических фторидов методом термолиза

Аносов А.А., Шевченко А.А.

Аспирант, 3 год обучения

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: andrew_anosov.95@mail.ru

Люминесцентные материалы прочно приковали к себе внимание исследователей благодаря массе применений, таких как биоимиджинг, производство светодиодов и красок, молекулярных термометров *etc.* Среди неорганических матриц люминесцентных материалов наибольшей популярностью пользуются оксидные и галогенидные из-за их прозрачности, химической стойкости и низкой стоимости. Оксидные матрицы наиболее устойчивы в нормальных условиях и менее склонны к загрязнению примесями и побочными фазами в процессе синтеза. Однако, например, фторидные матрицы обладают меньшей вероятностью безизлучательных релаксаций люминофора и большим окном прозрачности [1]. Поэтому задача получения фторидных материалов оптического качества имеет высокую важность.

Задачей настоящей работы является исследование термолитических способов получения фторидных материалов из мономолекулярных прекурсоров для получения ап-конвертирующих покрытий. Ап-конверсия – процесс преобразования нескольких квантов света с меньшей энергией в квант с большей. В качестве основного объекта исследования выбран смешанный фторид натрия и РЗЭ $\beta\text{-NaY}_{0,78}\text{Yb}_{0,2}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$, поскольку, согласно литературе, он обладает наилучшими энергетическими характеристиками среди других ап-конверторов [2].

Традиционными прекурсорами для термолиза до фторидов являются трифторацетаты натрия и РЗЭ $\{\text{CF}_3\text{-COONa}, (\text{CF}_3\text{-COO})_3\text{RE}\}$, из-за разложения до фторидов металлов, единственных твердых продуктов. Такой процесс позволяет точно варьировать отношение катионов и анионов. Как правило, синтез проходит в высококипящих органических растворителях, которые позволяют получать продукт в виде наночастиц почти без примеси углерода [2].

Как было показано в данной работе, попытка получения фторидов из трифторацетатов без растворителя на воздухе приведет к существенному загрязнению углеродом, снижению оптических показателей. В качестве альтернативы для получения были использованы фторированные гомологи трифторацетатов: пентафторпропионаты, гептафторбутираты, нонафторпентаноаты натрия и РЗЭ. Было обнаружено, что при движении по этому ряду прекурсоров загрязнение углеродом значительно уменьшается. Особенности строения и разложения фторкарбоксилатов были установлены методами ТГА+МС, РФА, РСА и другими.

В результате работы синтезированы ранее не исследованные прекурсоры для получения фторидов, показан способ получения на воздухе фторидных порошков с высокими энергетическими показателями ап-конверсии. Установлены температуры разложения вышеназванных прекурсоров. Проведено сравнение спектров ап-конверсии для порошков, полученных из разных прекурсоров.

Литература

1. F. Zhang, Photon upconversion nanomaterials. New York: Springer, 2014.
2. J. Chen and J. X. Zhao, 'Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing', *Sensors*, vol. 12, no. 3, pp. 2414–2435, Feb. 2012.



Синтез новых фосфатов $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ для термостабильных светодиодов

Антропов А. В., Дейнеко Д. В.

Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: andrei.antropov@chemistry.msu.ru

Задача разработки и совершенствования светодиодов на основе люминофоров стоит остро перед учеными, потому что они имеют широкое применение в освещении и различных электронных устройствах. Люминофор конвертируемые белые светодиоды (pc-WLEDs) являются эффективными и коммерчески выгодными устройствами. Однако, серьезной проблемой pc-WLED является термическая закалка, при которой люминофор страдает от потерь излучения при повышении температуры во время работы при большой мощности. Поэтому важной целью является создание люминофоров, не испытывающих высокого температурного тушения.

В настоящей работе были синтезированы и изучены фотолюминесцентные свойства материалов состава $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.01; 0.05; 0.1; 0.3; 0.4$). Замещение катиона Y^{3+} на люминесцентно активный катион Dy^{3+} позволяет получать новые материалы для светодиодов и установить оптимальное количество диспрозия для дальнейшего практического применения.

Образцы $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.4$). В качестве метода синтеза был выбран твердофазный метод. Синтез проводился в 4 стадии отжига на воздухе смеси реагентов с максимальной температурой на последних стадиях 1100°C . Кристаллическая структура и состав полученных образцов исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА).

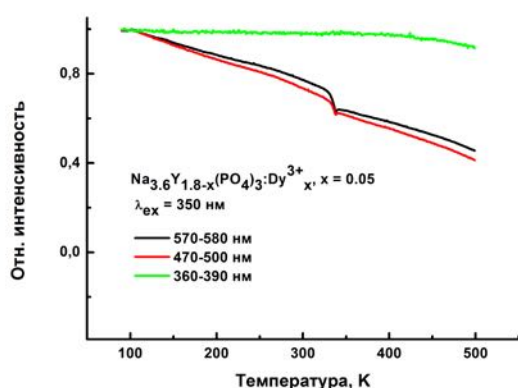


Рис 1. Температурная зависимость люминесценции для образца $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.75}\text{Dy}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$.

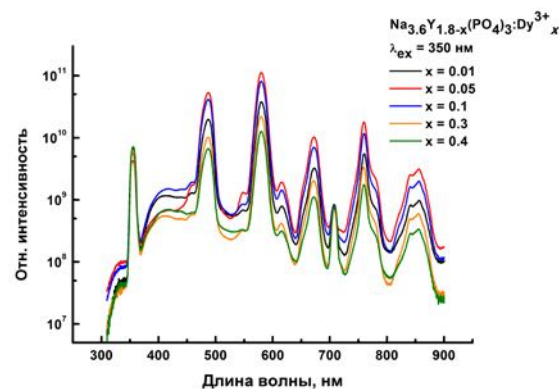


Рис 2. Спектры возбуждения люминесценции $\text{Na}_{3.6}\text{Y}_{1.8-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.4$).

Установлено, что данные вещества кристаллизуются в структурном типе NASICON с пространственной группой $R\bar{3}c$. Однофазность образцов наблюдается на всем спектре концентраций. Повышая концентрацию Dy^{3+} наблюдается увеличение интенсивности излучения люминофора, максимум приходится на образец с концентрацией диспрозия 0.05, затем наблюдается явление концентрационного тушения.

Фотолюминесцентные свойства изучались на спектрометре Eclipse Agilent Technologies при возбуждении УФ-излучением ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$). Была исследована температурная зависимость люминесценции в диапазоне 100-500 К, для образца с содержанием диспрозия 0.05 при различных длинах волн. Установлена хорошая стабильность люминесценции при температуре до 500 К. Потеря интенсивности минимальна для диапазона 360-390 нм. Дальнейшие исследования будут направлены на более детальное изучение люминесценции при концентрациях 0,01 – 0,1.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (проект № 19-77-10013).

Литература

Yoon Hwa Kim, Paulraj Arunkumar, Bo Young Kim, Sanjith Unithrattil, Eden Kim. A zero-thermal-quenching phosphor // Nature Materials, 2017, DOI: 10.1038/NMAT4843



Комплексная переработка титаномагнетитовых концентратов месторождения Гремяха-Вырмес извлечением железа, ванадия и титана

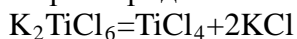
Атмаджиди А.С.

Младший научный сотрудник

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН,
Москва, Россия*

E-mail: aatmadzhidi@imet.ac.ru

Титаномагнетит - минерал сложного состава, представляющий собой твердый раствор магнетита ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) и ульвошпинели ($2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$). В результате распада твердого раствора возможно присутствие ильменита и шпинель, расположенных в магнетитовой матрице [1]. Переработку титаномагнетитов осуществляют по двум способам: доменному (Россия, Китай) и с применением электроплавки (ЮАР). Доменный способ применим только концентратов с содержанием диоксида титана менее 4 %. В случае использования титаномагнетитовых концентратов содержанием диоксида титана более 4 % применим способ электроплавки с предварительным восстановлением. Обе технологии направлены на извлечение двух компонентов железа и ванадия, в то время как титан не извлекается и безвозвратно теряется с отвальными шлаками [2]. В связи с этим разработка комплексной технологии переработки титаномагнетитового концентрата с получением железа в гранулированном виде, пентаоксида ванадия и титана является актуальной. Россия занимает второе место по запасам титаномагнетитов после Китая. Одним из перспективных титаномагнетитовых месторождений является месторождение Гремяха-Вырмес, расположенное на Кольском полуострове Мурманской области [3]. При обогащении руд Юго-Восточного участка данного месторождения получают два концентрата – ильменитовый и титаномагнетитовый. Ильменитовый концентрат пригоден для дальнейшей переработки на титан и его соединения. В то время как титаномагнетитовый концентрат является черновым и требует дополнительной переработки. Черновой титаномагнетитовый концентрат восстанавливают при температуре 1450-1500 °С в печи Таммана в присутствии восстановителя (14-18 %) с добавкой CaCO_3 (3 %) для получения титансодержащего шлака и гранулированного ванадийсодержащего металла. Полученный металлический продукт является низкокремистым (0,010-0,112 % Si) и высокоуглеродистым (1,59-2,11 % C). Также в нем было обнаружено незначительное количество титана, марганца и никеля. Полученный титансодержащий шлак (30-35 % TiO_2) измельчают и перерабатывают гидрометаллургическим способом. Шлак разлагают в серной кислоте при температуре 180-200 °С, фильтруют и получают раствор, содержащий TiO_2 , который предлагается перерабатывать по известной технологии [4]. При введении хлорида калия в раствор сульфата титаната, насыщенный газообразным хлористым водородом при температуре 0 °С, из раствора выпадают желтые кристаллы комплексной соли K_2TiCl_6 . Выпавшие в осадок кристаллы гексахлортитаната калия стабильны и растворяются в воде без гидролиза. Промытые водой кристаллы при нагревании до 300-500 °С разлагаются на газообразный тетрахлорид титана и твердый хлорид калия:



Полученный таким образом тетрахлорид титана пригоден для производства как металлического титана, так и пигментной двуокиси титана.

Литература

1. Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство // Москва.: Наука. 2010 - 266 с.
2. Чумарова В.И. Производства ванадиевых сплавов за рубежом. Обзорная информация. // Черметинформация. Серия: Ферросплавное производство, вып. 2. – М.: 1986. – 22 с.
3. Резниченко В.А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология – М.: Наука, 1986. – 292
4. Хазин Л.Г. Двуокись титана. Изд. 2-е, пер. и доп. Изд-во «Химия», 1970, стр. 176.



**Применение микрофлюидной технологии в синтезе солей олигоалкиленгуанидина***Ахмедова Д.А.^{1,2}, Шаталов Д.О.^{1,2}, Айдакова А.В.^{1,2}, Иванов И.С.^{1,2}**Студентка, 2 курс магистратуры*¹ *ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*² *АО «Институт фармацевтических технологий», Москва, Россия**E-mail: diana.akhmedova.123@mail.ru*

Согласно данным Всемирной организации здравоохранения антимикробная резистентность является глобальной угрозой для общества [3]. Низкомолекулярные формы гуанидинов, называемые олигогуанидинами, проявляют улучшенную бактерицидную, противовирусную и противогрибковую активности. В настоящее время у бактерий не обнаружена резистентность к олигоалкиленгуанидинам, и поэтому препараты на их основе могут быть рекомендованы к применению в медицинской практике, в связи с этим актуализирована задача поиска технологий синтеза соединений данного класса [2].

Традиционные методы синтеза (в объемных аппаратах) олигоалкиленгуанидинов (ОГМГ) имеют ряд недостатков, к числу которых относятся не только избыточное содержание остаточных мономеров (гексаметилендиамина и соли гуанидина) в конечном продукте, но и анизотропия физико-химических свойств реакционной массы. Нивелировать данные недостатки позволила быстро развивающаяся область в химическом синтезе – микрофлюидная технология [1]. Был предложен метод микрофлюидного синтеза получения ОГМГ карбоната, что, в свою очередь, позволяет минимизировать количество стадий синтеза для последующего получения различных солей ОГМГ.

Разработанная технология проточного микрофлюидного синтеза позволяет получать ОГМГ карбонат высокой степени чистоты, а также варьировать его молекулярно-массовые характеристики, корректируя условия синтеза (температура, время синтеза и соотношение реагентов).

Таким образом, применение микрофлюидной технологии позволяет обеспечить высокую селективность процесса.

Литература

1. Бервинова А.В., Кулешова Л.М., Завалиева Д.П., Власова А.А. Микродиализ и микрофлюидика – современные методы в биомедицинских исследованиях // Научное обозрение. Педагогические науки, № 5-2, 2019, С. 31-35.
2. Luo X. Interactions of Biocidal Polyhexamethylene Guanidine Hydrochloride and Its Analogs with POPC Model Membranes / X. Luo, Z. Jiang, N. Zhang, Z. Yang, Z. Zhou // Polymers. 2017. № 9. p. 13.
3. Устойчивость к противомикробным препаратам URL: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/antimicrobial-resistance> (дата обращения 02.03.2021)





Исследование гидроксиапатита с включенными антибиотиками для лечения костных инфекций

Бадретдинова В.Т., Серых Т.А.

Студент, 1 курс магистратуры

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: badretdinova@infochemistry.ru

На данный момент большинство лекарственных средств негативно воздействуют на интактные ткани. Препараты с пролонгированным высвобождением имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными системами доставки лекарств. При пролонгированной доставке лекарства препарат высвобождается с заданной скоростью в течение более длительного периода времени и локально в очаге инфекции. Это способствует повышению терапевтического индекса и терапевтической эффективности. Кроме того, минимизирует побочные эффекты на другие органы в организме [1].

Основными проблемами в лечении костей являются костные инфекции, вызываемые бактериями. После того как костная ткань поражается микроорганизмами, бактерии образуют биопленки, которые выступают защитой от иммунной системы организма. Это приводит к сложности лечения инфекции. Такое лечение проводят, используя устойчивые системы доставки антибиотиков, которые доставляют лекарственные вещества непосредственно в очаг инфекции. В качестве носителя, переносящего молекулы лекарства применяют биосовместимый материал, такой как гидроксиапатит (ГА). Гидроксиапатит является основным минеральным компонентом костной ткани, который обладает пористой структурой, что делает его подходящим материалом для высвобождения антибиотиков [2].

Целью данной работы было исследование включения в кальций-фосфатные системы антибиотиков гентамицина и тетрациклина.

Гидроксиапатит с включенными антибиотиками получали взаимодействием фосфата натрия и хлорида кальция в среде агара с введенными антибиотиками. В результате в пробирках объемом 10 мл и чашках Петри диаметром 20 см наблюдались кольца Лезиганга. Для характеристики системы использовали значение р-фактора, отражающего расстояние между кольцами в кальций-фосфатных системах. Следующим этапом были добавлены антибиотики в данные системы, исследовано высвобождение лекарственного вещества и биосовместимость.

Таким образом, был разработан способ получения биосовместимых материалов на основе фосфата кальция с включенными в состав антибиотиками. Выявлено, что разработанные системы могут высвобождать антибиотик постепенно, в несколько стадий. При исследовании биосовместимости было показано, что антибиотики не подавляют рост клеток, однако тетрациклин обладает токсическим действием, в то время как система с гентамицином характеризуется наибольшей плотностью клеток.

Работа выполнена при поддержке РНФ гранта № 19-79-10244.

Литература

1. Dorozhkin S. V. Biological and medical significance of calcium phosphates / Dorozhkin S. V., Epple M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 3130–3146, 2002
2. Lotsari A., Rajasekharan A. K., Halvarsson M., Andersson M. Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite / Lotsari A., Rajasekharan A. K., Halvarsson M., Andersson, M. *Nat. Comm.* 9, 4170, 2018





**Улучшение фотостабильности гибридных галогенидных перовскитов
посредством пассивации поверхностных дефектов
протонированной 11-аминоундекановой кислотой**

Беликова Д.Е., Фатеев С.А.

Студент, 2 курс бакалавриата

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: belikova.daria123@gmail.com

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

В последние годы в большом количестве работ была продемонстрирована возможность значительного увеличения КПД и стабильности устройств за счёт модификации поверхности перовскита с помощью различных объемных алкиламмонийных галогенидов, обеспечивающих снижение концентрации («пассивацию») поверхностных дефектов. Однако для большинства алкиламмонийных катионов сравнительно небольшого размера возможна постепенная диффузия в объём слоя 3D перовскита, сопровождающаяся нарушением эффекта пассивации границ зёрен и ухудшением свойств объемного материала. В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых органических ионов, структура и размер которых не позволяет им мигрировать с интерфейса, а также изучение свойств образуемых ими фаз слоистых перовскитов.

В данной работе в качестве пассивирующего агента была опробована протонированная 11-аминоундекановая кислота (AUDA⁺). Было проведено комплексное исследование влияния условий нанесения иодида 11-аминоундекановой кислоты на поверхность тонких пленок перовскита MAPbI₃ на их оптические свойства. Подбор оптимальных условий нанесения, таких как растворитель, концентрация иодида, температура и длительность отжига, позволяет добиться значительного улучшения оптических свойств, а также фото- и термостабильности перовскита, при этом не происходит образования побочных поверхностных низкоразмерных фаз. В частности, удалось добиться пятикратного увеличения интенсивности фотolumинесценции и значительно более высоких времен жизни носителей заряда ($\tau_{\text{ср}}(\text{MAPbI}_3) = 21$ нс, $\tau_{\text{ср}}(\text{пассив.}) = 59,7$ нс) для пассивированных пленок по сравнению с необработанными. Помимо этого, пассивированные пленки проявляют значительно более высокую стабильность к воздействию длительного облучения. В частности, после 170 часов облучения синим светом (450 нм) в инертной атмосфере не происходит значительного падения интенсивности фотolumинесценции, а также сохраняются высокие времена жизни носителей заряда, тогда как для необработанных пленок показатели ухудшаются более чем на порядок. Полученные результаты говорят о возможности применения AUDA⁺ в качестве пассивирующего агента в перовскитных солнечных элементах.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 19-73-30022).





Поверхностное упрочнение сплава ВТ6 катодным электролитно-плазменным азотированием в различных условиях

Белов Р.Д., Мухина А.К., Сокова Е.В., К.И. Бесчетникова, Шуракова П.М.

Студент, 3 курс бакалавриата

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

E-mail: solne4nyjkrug@bk.ru

Целью работы является изучение влияния условий и возможности использования катодного электролитно-плазменного азотирования для повышения твердости конструкционного сплава ВТ6.

Катодному азотированию подвергались цилиндрические образцы диаметром 11 мм и высотой 15 мм в электролите, содержащем хлорид аммония (2,5–7,5% масс.) и аммиак (2,5–7,5% масс.), при температуре 600–850°C и продолжительности процесса 5–30 минут. После диффузионного насыщения образцы подвергались закалке в электролите.

Катодное азотирование ВТ6 в электролите, содержащем 5% хлорида аммония и 5% аммиака, при температуре 750°C приводит к формированию азотированного слоя, толщина которого зависит от продолжительности процесса. Максимальная толщина модифицированного слоя 90 мкм достигается после обработки в течение 10 минут, когда диффузия азота в структуру сплава превалирует над высокотемпературным окислением и разрушающим действием электрических разрядов в электролитной плазме. При азотировании в течение 20–30 минут толщина наружного оксидного слоя (TiO_2 – рутил [1, 2]) возрастает до 100–150 мкм, что тормозит диффузию компонентов и приводит к снижению толщины насыщенного слоя до 50 мкм. Максимальная микротвердость 820 HV в модифицированном слое и толщина упрочненного слоя более 300 мкм также достигаются после азотирования в течение 10 минут при 750°C.

Изучение распределение микротвердости в поверхностном слое сплава после обработки при температурах 600–850°C в электролите, содержащем 5% хлорида аммония и аммиака 5%, показало, что оптимальная температура азотирования составляет 750°C. В этих условиях достигается максимальная микротвердость (820 HV) и толщина упрочненного слоя (более 300 мкм). Азотирование поверхности при 600–700 и 800–850°C позволяет получить упрочненный слой толщиной до 100 мкм, микротвердость которого не превышает 600 HV.

При более низком содержании аммиака в растворе концентрация азота в электролитной плазме и атомов азота, адсорбированных на поверхности образцов, обеспечивают упрочнение сплава ВТ6 максимум до 600 HV. Увеличение концентрации аммиака до 7,5% независимо от концентрации хлорида аммония (2,5 или 7,5%) приводит к заметному снижению микротвердости из-за интенсификации окисления и торможения диффузии азота растущим оксидным слоем

Таким образом установлено, что оптимальными условиями для проведения катодного электролитно-плазменного азотирования являются обработка в электролите на основе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при температуре 750°C в течение 10 минут с закалкой в конце процесса. Технология может быть использована для повышения поверхностной микротвердости сплава ВТ6 более чем в 2 раза, при этом толщина диффузионной зоны составляет около 90 мкм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

Литература

1. Kusmanov S., Kusmanova I., Tambovskiy I., Belkin P., Parfenyuk V. Anodic plasma electrolytic nitrocarburising of Ti6Al4 V alloy // Surface Engineering. 2019, Vol. 35, № 3. pp. 199–204.
2. Kusmanov S.A., Tambovskiy I.V., Korableva S.S., Belkin P.N. Anodic plasma electrolytic saturation of the Ti6Al4V alloy with nitrogen and oxygen // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019, V. 672, № 1. pp. 1–4.



Низкотемпературное горение пероксидно-перхлоратной системе типа $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2\text{--NaO}_2(\text{Na}_2\text{O}_2)$

Берестовая Алина Анатольевна

Старший преподаватель

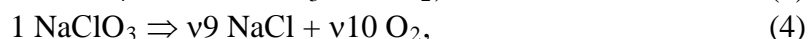
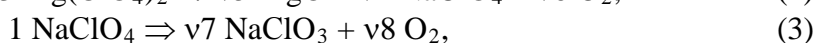
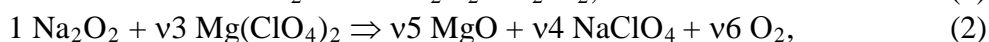
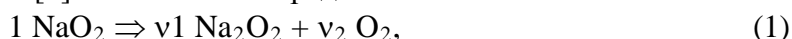
Донецкий национальный технический университет, факультет экологии и химической технологии, г. Донецк

E-mail: berestova865@gmail.com

Самораспространяющимся синтезом называются процессы низкотемпературного горения, приводящие к образованию целевых продуктов.

Цель настоящей работы состояла в выяснении причин нестабильности выделения O_2 и особенностей горения пероксидно-перхлоратной системы типа $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2\text{--NaO}_2(\text{Na}_2\text{O}_2)$.

Процесс горения в системе $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{--NaO}_2(\text{Na}_2\text{O}_2)$ протекает через образование ряда промежуточных соединений [5] и может быть представлен схемой:



где ν_i – коэффициенты, характеризующие соотношения масс между компонентами каждой реакции, равные соответственно: 0,709; 0,291; 2,8623; 3,1403; 0,5168; 0,2052; 0,8693; 0,1307; 0,549; 0,451.

Расчет теоретической температуры горения для данной системы показывает, что она ограничена температурой плавления NaCl (800 °С) или немного ее превышает, что позволяет отнести данный процесс к низкотемпературному горению.

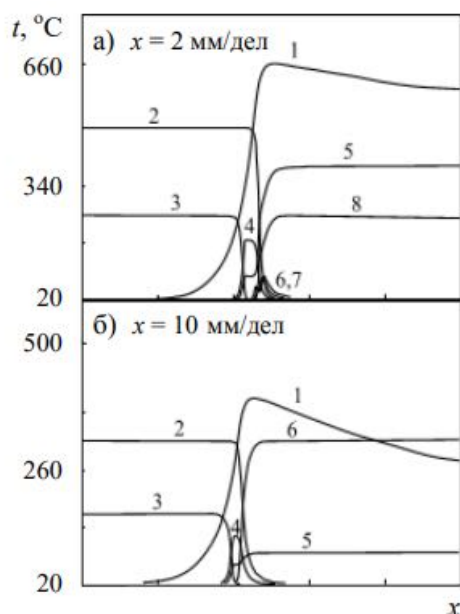


Рис. 1. Строение фронта СРВ для системы $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{--NaO}_2$:

а – массовая доля $\text{MgO} = 0,1$;

б – массовая доля $\text{MgO} = 0,25$;

1 – температура во фронте СРВ;

2 – $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 3 – NaO_2 ; 4 – Na_2O_2 ;

5 – O_2 ; 6 – NaClO_4 ; 7 – NaClO_3 ; 8 – NaCl

Температура во фронте изменяется от 800 до ~700 °С, что достаточно для разложения образующихся NaClO_4 и NaClO_3 . Расчет структуры фронта СРВ при массовой доле MgO меньше 0,15 (рис. 1), а также данные рентгеновского анализа показывают, что основными твердофазными продуктами являются NaCl и MgO . Согласно расчету, NaClO_4 и NaClO_3 присутствуют во

фронте горения лишь как промежуточные вещества (рис. 1, а). Количество выделяемого кислорода остается высоким (около 300 л/кг) и лишь немного снижается пропорционально доле инертного компонента. При массовой доле разбавителя (MgO) 0,15...0,2 наблюдается неустойчивый режим СРВ. Расчет (рис. 1, б) и данные ИК-спектроскопии показывают, что основными продуктами являются NaClO_4 и MgO .

Горение пероксидно-перхлоратных систем является эффективным способом получения кислорода, скорость и количество получения которого зависят от теплофизических и геометрических характеристик образцов и их окружения. Скорость определяющей стадией горения является процесс обмена ионами Na^+ и Mg^{2+} при взаимодействии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и Na_2O_2 .

Белые люминофоры $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ из семейства ВИТЛОКИТ**Бибик К., Никифоров И.В.**

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: k2so.878@gmail.com

Известно, что кристаллическая структура витлокит ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) универсальна для проявления люминесцентных свойств катионов редкоземельных элементов за счет своего кристаллохимического строения, а также высокой химической и термической стабильности. Помимо введения в структуру катионов-заместителей, регулировать люминесцентные свойства катионов-люминофоров можно с помощью со-допантов, дополнительно вводимых катионов в малых количествах, например, гадолиний. Целью такого введения является улучшение люминесцентных характеристик за счет близости электронных уровней. Синтезирована и охарактеризована новая серия фосфатов в структурном типе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$.

Образцы сложных фосфатов получали методом твердофазного синтеза в алундовых тиглях посредством ступенчатого нагревания до 1100°C с промежуточной гомогенизацией. В качестве прекурсоров использовали $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), CaCO_3 (“ч. д. а.”), MgO (“ч. д. а.”), R_2O_3 ($\text{R} = \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) (“ч. д. а.”), проверенные методом рентгенофазового анализа на содержание примесных фаз.

Были получены спектры возбуждения фотолюминесценции при $\lambda_{\text{em}} = 572$ нм для $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ (рис. 1а.), а также спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм (рис. 1б.). Наибольшая линия наблюдается при длине волны 570 нм, что соответствует переходу ${}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$. Результирующее излучение попадает в белую область.

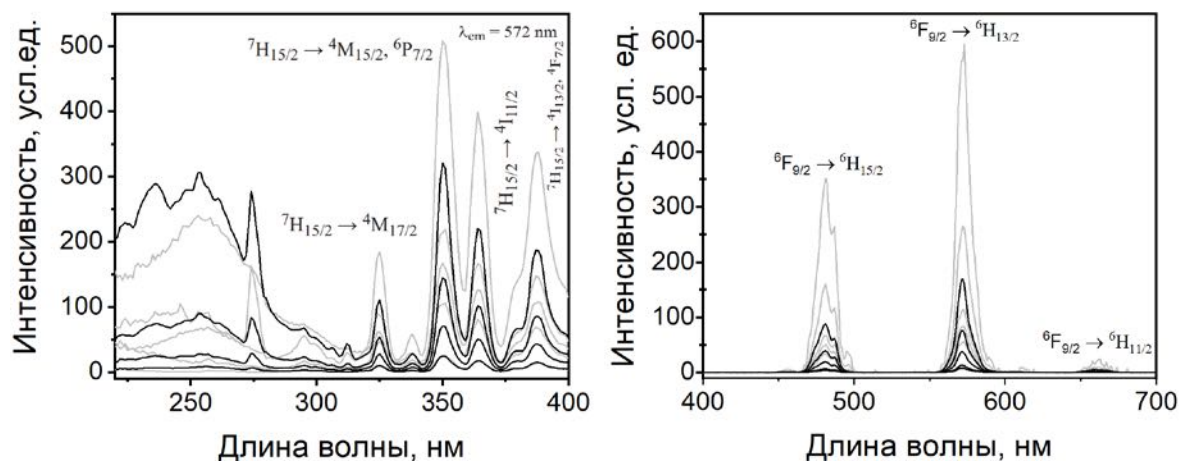


Рис. 1. а) спектры возбуждения $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$
б) спектры фотолюминесценции $\text{Ca}_8\text{MgGd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (№ 19-77-10013).



Влияние условий получения и структуры графитовой фольги на ее механические свойства

Будник М.Ю.

Студент 2 курса магистратуры

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени

Д. И. Менделеева», Москва, Россия

E-mail: budnik2708@gmail.com

Механические свойства определяют способность материалов сопротивляться приложенным нагрузкам, что в свою очередь влияет на их срок эксплуатации. Повышение механических характеристик уплотнительных материалов из графитовой фольги позволит расширить области их применения, снизить затраты на производство, повысить качество выпускаемой продукции, а также условия труда [1].

Принципиально новым материалом является графитовая фольга, производство которой включает в себя такие стадии, как интеркалирование природного очищенного графита, гидролиз полученных интеркалированных соединений, их термообработка при высоких температурах и, наконец, формование полученного материала в гибкие листы. Целью работы стало установление влияния условий получения интеркалированных соединений графита на свойства и структуру графитовой фольги для получения материала с максимальными прочностными характеристиками.

Так как было показано, что стадия интеркалирования графита влияет на механические свойства графитовой фольги, было принято решение оценить влияние типа и количества окислителя на стадии интеркалирования на свойства графитовой фольги. Для оценки этого влияния был получен ряд интеркалированных соединений графита (нитрата и бисульфата), синтез которых проходил в присутствии различного количества перманганата калия (соотношение масса графита к массе окислителя 9:1, 3:1, 1,8:1) и бихромата калия (соотношение масса графита к массе окислителя 6:1, 2:1, 1,2:1, 1:1,7). Далее полученные интеркалированные соединения подвергались гидролизу большим избытком воды для удаления большей части кислоты из графитовой матрицы и образования окисленного графита. Окисленный графит подвергался терморасширению при температуре 900 °С и полученный терморасширенный графит прессовался в графитовую фольгу с плотностью 1 г/см³. После этого были исследованы механические свойства графитовой фольги на основе полученных интеркалированных соединений графита различной природы.

Установлено, что с уменьшением номера ступени интеркалирования исходного графита и с увеличением глубины окисления графита удельная прочность на разрыв графитовой фольги на его основе растет; влияние номера ступени интеркалированного графита на упругие свойства фольги не прослеживаются.

Литература

1. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1202-1204.



Синтез и исследование допированных кремнием и азотом малослойных графитовых фрагментов

Викторова А.С., Столбов Д.Н.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: alinavictorova98@mail.ru

В последнее время всё больше внимание исследователей привлекает применение углеродных наноматериалов (УНМ) в качестве электродов для устройств хранения энергии. Одним из способов варьирования электрохимических свойств УНМ является модификация их поверхности функциональными группами и введение в структуру различных гетероатомов. Внедрение азота позволяет увеличить дефектность, а также добавляет псевдоемкость в материал, что улучшает электрохимические характеристики. Также растет интерес к внедрению в УНМ атомов кремния ввиду его высоких ёмкостных характеристик в литий-ионных аккумуляторах [1]. Несмотря на это, практических работ, посвященных синтезу кремний-допированных УНМ, а тем более содопированию кремнием и азотом, не так много.

Данная работа посвящена оптимизации методов синтеза и изучению структурных особенностей кремний- и азот-допированных малослойных графитовых фрагментов (МГФ). МГФ представляет собой графеноподобный материал, обладающей высокой площадью поверхности и большим количеством краевых дефектов. Их синтезировали в кварцевом реакторе при 700-900°C путем пиролитического разложения [2] различных смесей прекурсоров (гексан, бензол, тетраметилсилан (ТМС), ацетонитрил, гексаметилдисилоксан) на предварительно полученном темплате MgO. Введение гетероатомов происходило как во время синтеза, так и путем пост-допирования. Темплат удаляли кипячением в соляной кислоте и изучали методами СЭМ, ПЭМ, РФЭС, РФА, ТА.

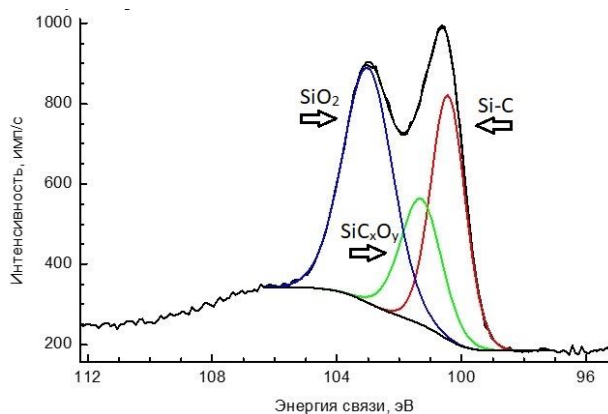


Рис.1. Si2p РФЭС-спектр Si-МГФ

Показано, что в полученных материалах кремний встраивается в структуру графенового листа с образованием Si-C и SiC_xO_y типов связей (Рис.1.). В случае смеси прекурсоров ацетонитрил-ТМС встраивание в структуру затруднено конкурентным допированием азотом. Установлено, что при внедрении кремния в структуру МГФ увеличивается межплоскостное расстояние. В дальнейшем полученные материалы будут исследованы в качестве анодного материала для литий-ионных батарей.

Исследование выполнено при поддержке Совета по грантам Президента РФ в рамках научного проекта МК-2144.2020.3.

Литература

1. Palomino J., Varshney D., Weiner B.R., Morell G. Study of the Structural Changes Undergone by Hybrid Nanostructured Si-CNTs Employed as an Anode Material in a Rechargeable Lithium-Ion Battery. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 21125-21134.
2. Savilov S. V., Arkhipova E. A., Ivanov A. S., Maslakov K., Shen Z., Aldoshin S. M., Lunin V. V. Pyrolytic synthesis and characterization of N-doped carbon nanoflakes for electrochemical applications. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 69. P. 7.



Тяжелая смола пиролиза – сырье для получения игольчатого кокса *Вишнякова С.К.*

Студентка, 4 курса бакалавриата

*Бакинский филиал Московского государственного университета имени
М.В.Ломоносова,*

химический факультет, Баку, Азербайджан

E-mail: syaba3389@gmail.com

В настоящее время производится 100 млн. тонн кокса разного качества из нефтяного сырья, в том числе 880 тыс. тонн игольчатого кокса. Исследования показывают, что производство игольчатого кокса, в основном, налажено в странах с развитой металлургией, электроникой, атомной и оборонной промышленностями. В будущем планируется увеличение мирового производства игольчатого кокса, так как игольчатый кокс является основным сырьем для производства высококачественных марок графитовых электродов. [1]

В качестве сырья для получения кокса была выбрана тяжелая смола пиролиза (ТСП) с установки производства этилена «ЭП-300». Изучение фракционного состава ТСП показывает, что первичные фракции содержат до 25% нафталина и 10-20% алкилпроизводных нафталина и они являются ценными продуктами в нефтехимии и нефтедобыче. После отделения нафталиновой фракции от ТСП остаток (>250°C) подвергали процессу замедленного коксования для получения игольчатого (электродного) кокса. Процесс коксования проводился в интервале температур 410-510°C и в течение 1-8 часов. [2] Высокое содержание углерода, оптимальный групповой состав ТСП, высокое содержание асфальтенов, смолистых и ароматических компонентов являются хорошими показателями для высокоанизотропной углеродистой мезофазы и, в конечном итоге, совершенной структуры углеродных волокон при правильно выбранном режиме процесса карбонизации. Многочисленные исследования показали, что именно карбоидные частицы являются определяющим фактором формирования микроструктурной текстуры кокса. Принципиальным отличием тяжелой пиролизной смолы от других нефтепродуктов является содержание в ней нерастворимых в толуоле веществ – карбоидов и низкое содержание серы до 0,2-0,3%. Эти факторы обуславливают микроструктуру получаемых коксов в присутствии твердых частиц. Включение этих частиц в систему коренным образом меняет структурную организацию получаемого сырья, что создает особую фазу углеродных наноструктур, состоящую из очень мелких дисперсных частиц. Во время нагрева таких систем каждая частица играет роль очага в термическом разрушении окружающих компонентов сырья. В результате повышения температуры происходит процесс конкурентного разрушения высокомолекулярных соединений и образования новых структурных элементов этой системы. Наличие наночастиц приводит к новым необычным свойствам системы: монодисперсному распределению по размеру частиц, высокой электропроводности, пониженному электрическому сопротивлению, высокой теплопроводности и светопропусканию, средняя оценка микроструктуры кокса возрастает до 9 балла, что типично для анизотропного игольчатого кокса. [3]

Литература

1. Бойцова А.А., Кондрашева Н.К., Васильев В.В. Импортзамещающие технологии для получения малосернистого кокса // *Math Designer*, 2016, №1, с.13-17.
2. Ибрагимов Х.Д., Ибрагимова З.М., Касумова Г.Ф. и др. Тяжелая смола пиролиза – базовое сырье для получения нафталина // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, 2016, т.17, №1 (65), с.28-38.
3. Ibrahimov H.J., Gasimova G.F., Ibrahimova Z.M. et.al. The study of dealkylation of alkylnaphthalene in the heavy pyrolyzed tar to naphthalene // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2017, v.18, №4, p.306-315.





Особенности фазообразования в водных полимерно-солевых системах под действием микроволнового излучения

Войтович И.И., Варганян М.А., Горбунова И.Ю., Макаров Н.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

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

E-mail: lepro2020@mail.ru

Золь-гель метод в настоящее время рассматривается как один из наиболее гибких методов получения наноразмерных порошков простых и сложных неорганических соединений. С позиций технологичности и масштабируемости синтеза большой интерес представляет модификация золь-гель метода, которая основана на использовании полимерно-солевых систем. Такой подход дает возможность не только получать ультрадисперсные порошки с равномерным гранулометрическим составом, но и расширяет границы применимости золь-гель синтеза, в том числе для создания сложных оксидных соединений с металл-анионами [1].

Цель настоящей работы – изучить влияние вида полимера и солевого компонента на процесс фазообразования в полимер-солевых системах под действием микроволнового (СВЧ) излучения. Солевая составляющая была представлена смесями солей-предшественников эвтектических составов в двух тройных системах $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{эвт}} = 1675 \text{ }^\circ\text{C}$) и $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{эвт}} = 1775 \text{ }^\circ\text{C}$) [2], для приготовления указанных смесей использовали только хлориды и только нитраты соответствующих металлов. В качестве полимерной составляющей в работе в форме 10 мас. % водных растворов использовали соединения с различным строением элементарного звена и кислотно-основным поведением: поливиниловый спирт (ПВС), Na-соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и поливинилпирролидон (ПВП). Оценку воздействия СВЧ-излучения на исследуемые составы проводили с использованием ИК-Фурье спектроскопии (ИК), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что СВЧ-излучение не оказывало заметного воздействия на солевую и полимерную компоненту по отдельности. В ИК-спектрах, снятых с пленок, полученных СВЧ-сушкой исходных полимеров, присутствовали характерные полосы, соответствующие основным структурным и функциональным группам, экспериментальные спектры хорошо согласуются с эталонными (БД SDBSWeb). Исходные солевые смеси также не претерпели заметных изменений: согласно данным РФА, в обеих исследуемых системах образовались стабильные безводные соли, в том числе – термически неустойчивых нитратных составов. При совмещении полимерной и солевой компонент, напротив, отмечено резкое изменение химического и фазового состава композиции под действием СВЧ-излучения. В составах на основе ПВС и Na-КМЦ происходит деструкция полимерных цепей, вплоть до их разрушения; по-видимому, это связано с их высокой связывающей способностью по отношению к ионам металлов и неустойчивостью к кислотному гидролизу. В системе на основе ПВП отмечена лучшая сохранность углеводородных цепей и выделение рентгеноаморфных неорганических осадков; по-видимому, такой эффект связан с присутствием в структуре элементарного звена ПВП сложного заместителя, который также несет в себе функциональную группу с возможностью перераспределения электронной плотности.

Литература

1. Остроушко А.А., Удилов А.Е. Некоторые особенности процессов формирования сложнооксидных продуктов методом пиролиза полимерно-солевых композиций // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. техн. 2007, Т. 50(10). С. 118-123.
2. Мараракин М.Д., Варганян М.А., Макаров Н.А., Сажин И.В. Синтез золь-гель методом добавок эвтектического состава для керамики на основе карбида кремния // Стекло и керамика. 2017, № 9. С. 25-27.





Плазмохимическое допирование наностенок h-BN атомами кислорода для управления электрохимическими и эмиссионными свойствами

Ворошнина А.А.,^{1,2} Меренков И.С.^{2,3}

Студентка, 2 курс магистратуры

¹*Новосибирский национально исследовательский государственный университет, факультет естественных наук, Новосибирск, Россия*

²*ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

E-mail: A.voroshnina@g.nsu.ru

Создание устройств нового типа с улучшенными характеристиками требует использование материалов, обладающих управляемыми функциональными свойствами. Среди существующих подходов к управлению свойствами наноструктур можно выделить изменение морфологии и состава образца.

Для углерода широко известны такие структурные модификации, как фуллерен, углеродные нанотрубки и графен, которые обладают разными свойствами. Наноструктурой, полученной для углерода относительно недавно, являются углеродные наностенки, представляющие собой вертикально ориентированные слои графена. Благодаря такому изменению морфологии, данный материал приобретает большую площадь поверхности и открытые для взаимодействия края графеновых плоскостей, что делает его перспективной платформой для создания гибридных структур для катализа, фотовольтаики и биосенсорики, а также для применения в качестве полевых эмиттеров. Наностенки также могут быть получены на основе гексагонального нитрида бора (h-BN), который имеет графитоподобную кристаллическую структуру, при этом является диэлектриком, более химически и термически устойчивым. Такой материал демонстрирует перспективные антибактериальные, каталитические и эмиссионные свойства, которые так же обусловлены их необычной геометрией.

Также, хорошо известно, что модификация состава, например окисление, позволяют контролируемо изменять свойства наноструктур. Широко изучается, получаемый окислением графена или графита, оксид графена, который уже нашел свое применение в качестве твердого электролита в литий-ионных батареях, свинцово-кислотных аккумуляторах, в качестве материала для оптических биосенсоров. С другой стороны, несмотря на перспективные эмиссионные и каталитические свойства, демонстрируемые ориентированными нанослоями h-BN после окисления, работы в данной области единичны и требуется проведение систематических исследований. Таким образом, целью работы является разработка низкотемпературных методик контролируемого окисления вертикально ориентированных нанослоев h-BN и изучение их строения и функциональных свойств.

В качестве исходных образцов использовались борнитридные наностенки, полученные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием высокочастотной плазмы. Синтез проводился из смеси триэтиламинборана ($(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$) и аммиака (NH_3) при температуре 400°C. Мощность плазмы была равна 25 Вт, а время синтеза 120 мин. Низкотемпературное окисление образцов проводилось в кислородсодержащей плазме. Источником кислорода был синтетический воздух (79 об.% N_2 + 21 об.% O_2). Были выполнены серии экспериментов с изменением одного из параметров: давления синтетического воздуха (5×10^{-3} – 6×10^{-2} Торр), температуры обработки (100 - 500 °C), времени экспозиции (10-120 мин) и мощности плазмы (25-150 Вт), определено влияние этих параметров на состав и структуру образцов. Кроме того, изучено влияние данных параметров на интенсивность катодолуминесценции, изменение ширины запрещенной зоны и поверхностной энергии.



Синтез и свойства спиро-фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

Ву Суан Шон, Горбунова Е.А.

Аспирант, 3 год

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: xson24@gmail.com

Благодаря своим достоинствам, увеличивая эксплуатационные свойства и снижая выраженность недостатков на терморепактивных матриц, эпоксифосфазеновые модификаторы нашли большой интерес в научных исследованиях и имеют большой потенциал к применению в промышленном направлении. Были синтезированы и изучены фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры с различной функциональностью: олигомеры на основе резорцина, евгенола, бензоксазина, спиро-фосфазена и т.д. В том числе, эпоксидные олигомеры на основе спиро-фосфазена обладают рядом особенностей [1,2], но мало изучены.

Данная работа посвящена усовершенствованию методики одностадийного синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров с уменьшенным содержанием атома хлора по сравнению с данными в работе [3], а также синтезу и изучению физико-механических свойств эпоксидных с присоединёнными двойными ароматическими кольцами к фосфазену (спиро) олигомеров как связующие в композиционных составах: при добавлении и увеличении его содержания, теплостойкость отвержденных композиций уменьшается (температура стеклования снижается до 30%) (рис. 1), а их прочность при изгибе увеличивается через максимум, соответствующий содержанию эпоксидных олигомеров в интервале 17-20 масс.% (рис. 2).

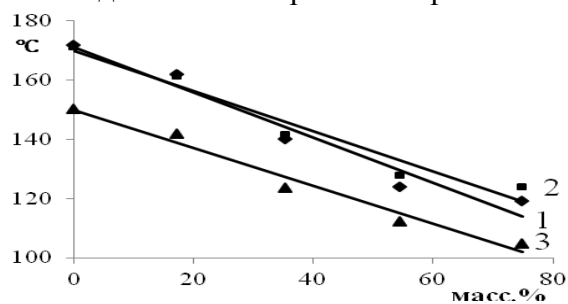


Рис.1. Зависимость температуры стеклования T_g отвержденных образцов от содержания спиро-олигомеров, где T_g определена: 1 - по ДСК; 2 – по ДМА; 3 - по ДМА после кипения 24 часа.

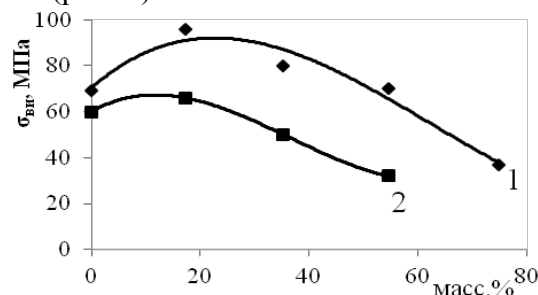


Рис.2 Зависимость прочности при статическом изгибе отвержденных образцов от содержания спиро-олигомеров при температуре: 1 – 20 °С; 2 – 120 °С.

В отличие от обычных эпоксифосфазеновых олигомеров (без спиро-кольца), синтезированные на основе спиро-фосфазена олигомеры имеет более влияние на физико-механические свойства отвержденных композиционных составов, что позволяет регулировать их свойства по заданным требованиям. Полученные материалы имеют категорию стойкости к горению V-1 при содержании модификатора свыше 25% и V-0 при 50% (стандарт UL-94).

Литература

1. Jian Sun. Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics: ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012 Aug; 4(8):4047-61.
2. Hua Feng, et al. Fabrication of Spirocyclic Phosphazene Epoxy-Based Nanocomposites with Graphene via Exfoliation of Graphite Platelets and Thermal Curing for Enhancement of Mechanical and Conductive Properties: Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52 (30), 10160–10171.
3. K. A. Brigadnov. Epoxy oligomers modified with epoxyphosphazenes: Polymer Science, Series B, 2016, Vol. 58, No. 5, pp. 549–555.

**Микроскопия частиц диоксида титана плазмодинамического синтеза****Вымпина Ю.Н.**

Аспирант, 3 курс

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Инженерная школа энергетики, Томск, Россия

E-mail: unp2@tpu.ru

Согласно указу Президента № 642 от 01.12.2016 г. «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», одно из направлений – переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, формирование новых источников энергии и т.д. [1] Водородная энергетика вызывает большой интерес ввиду возможности снижения негативного влияния на окружающую среду, однако разработка такого метода в настоящий момент остаётся актуальной [2]. К наиболее привлекательному методу по генерации водорода относят фотокаталитическое разложение воды из-за относительной дешевизны процесса и простоты его проведения [3]. Диоксид титана TiO_2 является одним из самых перспективных полупроводниковых материалов в области фотокатализа благодаря своим свойствам, таким как высокая стабильность, малая стоимость, нетоксичность и высокая фотокаталитическая активность [4]. Поэтому синтез данного химического соединения для упомянутого приложения является перспективным.

В работе реализован метод прямого плазмодинамического синтеза ультрадисперсного диоксида титана. Параметры эксперимента указаны в [5] – в результате получен порошкообразный материал белого цвета. Первичный анализ методом рентгеновской дифрактометрии показал присутствие в составе синтезированного продукта двух кристаллических модификаций TiO_2 : анатаза и рутила. Сканирующая электронная микроскопия показала, что диоксид титана преимущественно имеет частицы сферической формы, изредка встречаются бесформенные объекты. Также выявлено, что средний размер частиц составляет 80-90 нм. С помощью просвечивающей электронной микроскопии подтверждены результаты рентгеновской дифрактометрии: продукт плазмодинамического синтеза состоит из двух тетрагональных фаз анатаза и рутила. Размер наиболее мелких частиц составляет 10,0 нм, а наиболее крупных – не более 320,0. Выделены 4 типа частиц: бесформенные объекты со структурной рутила, монокристаллические сферические и гранёные – анатазной модификации и частицы с такой же кристаллической фазой блочного строения. Эти же результаты подтверждены просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90060.

Литература

1. www.base.garant.ru (Указ Президента РФ от 1 декабря 2016 г. N 642 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации»).
2. Gao D., Yu H., Xu Y. Direct photoinduced synthesis and high H_2 -evolution performance of Bi-modified TiO_2 photocatalyst in a Bi (III)-EG complex system // Applied Surface Science. 2018, №462. p. 623-623.
3. Sharotri N., Sharma D., Sud D. Experimental and theoretical investigations of Mn-N-co-doped TiO_2 photocatalyst for visible light induced degradation of organic pollutants // Journal of Materials Research and Technology. 2019. №8(5). p. 3995-4009.
4. Tasbihi M., Kočí K., Edelmánová M., Troppová I., Reli M., Schomäcker R. Pt/ TiO_2 photocatalysts deposited on commercial support for photocatalytic reduction of CO_2 // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018. №366. p. 72-80.
5. Сивков А.А., Вымпина Ю.Н., Ивашутенко А.С., Рахматуллин И.А., Шаненкова Ю.Л., Шаненков И.И. О возможности получения порошка диоксида титана, синтезированного плазмодинамическим методом // Материаловедение. 2020. №11. с. 21-26.





Получение нафтеновых кислот методом электродиализа

Глухарев А.С., Ачох А.Р.

Студент, 3 курс бакалавриата

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: alexanderglukharev99@gmail.com

Нефтяные кислоты представляют собой смесь органических кислот с различной молекулярной массой, содержащей алифатические, циклоалкановые и ареновые радикалы. Они являются ценным химическим сырьем для получения важных химических продуктов [1]. Основным источником получения нафтеновых кислот является нефть (дизельная и керосиновая фракции). В промышленности получение нафтеновых кислот основано на выделении их из нефтепродуктов путем выщелачивания [2]. Недостатком такого способа является необходимость использования для очистки нефти и нефтепродуктов химических реагентов – щелочей и минеральных кислот, и образование при этом высокоминерализованных стоков солей.

В последние годы получила развитие электромембранная технология рекуперации солей, в том числе солей органических кислот. В основе таких технологий лежит электродиализ с биполярными мембранами (ЭДБМ) [3]. При рекуперации кислот и щелочей из водно-органических растворов солей возникает целый ряд негативных явлений [4]. Основным эффектом является отравление анионообменных мембран органическими анионами, что приводит к росту электрического сопротивления мембран, снижению предельного тока и селективности. По мнению многих исследователей расширить ассортимент мембран и улучшить их физико-химические и технико-экономические характеристики позволяет модифицирование их поверхности [5].

Целью данной работы явилось исследование процесса электродиализной переработки нафтеноата натрия в электродиализаторах с поверхностно модифицированными мембранами с получением нафтеновых кислот и щелочей.

Объектами исследования были выбраны анионообменные катионообменные мембраны МК-40 и анионообменные МА-41 на поверхность которых, методом полива, был нанесен тонкий слой (30 мкм) сульфированного полиэфирэфиркетона. Исследования проводили в электродиализаторе с 2-х камерной элементарной ячейкой (10 парных камер).

Проведенные исследования по получению нафтеновых кислот из технологических растворов – мылонафта в многокамерных электродиализаторах с катионообменной МК-40 и поверхностно-модифицированной мембраной МА-41 показали, что при контакте с растворами нафтеноата натрия не происходит отравление анионообменных мембран.

Исследовано влияние анионов нафтеновых кислот на электропроводность анионообменной мембраны МА-41 с слоем сульфированного полиэфирэфиркетона. Показано, что электропроводность мембран практически не зависит от содержания нафтеноат-ионов.

Инновационный проект выполнен при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках Конкурса научно-инновационных проектов, ориентированных на коммерциализацию № НИП 20.1/19.

Литература

1. Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology. New Jersey: John Wiley & Sons; 2007
2. Batueva I.Y., Gaile A.A., Petroleum chemistry. Leningrad: Khimia, 1984. P. 360.
3. V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov// Desalination. 2014. V. 342. P. 183.
4. Ачох А.Р., Прибытков Ф.Б., Бут А.Ю., Заболоцкий В.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. №6. С. 1-7.
5. Luo T., Abdu S., Wessling M.// J. Membr. Sci. 2018. V. 555., P. 429.



Углеродные наночастицы на основе нитрата графита

Гнатовская В.В., Давыдова А.А.

Аспирант 1 курса, ведущий инженер

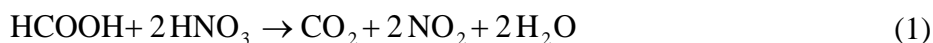
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк

E-mail: viktoriasuhareva777@gmail.com

В данной работе в продолжение систематических исследований свойств соединений соинтеркалирования графита [1, 2] представлены результаты синтеза нитрата графита и использования его в качестве предшественника для генерирования углеродных наночастиц. Нитрат графита получали при взаимодействии дымящей азотной кислоты (98 %) с чешуйчатым графитом марки ГТ-1 по методике, приведенной в [1]. По данным рентгенофазового исследования, полученный продукт является смесью соединений 2-й и 4-й стадий интеркалирования.

Дисперсию углеродных наночастиц получали путем обработки свежего образца нитрата графита муравьиной кислотой. При этом помимо образования бинарного соединения соинтеркалирования нитрата графита с муравьиной кислотой (ССНГ) последняя экзотермически взаимодействует с азотной кислотой, адсорбированной на поверхности частиц, а также находящейся в межслоевом пространстве нитрата графита с выделением большого количества газообразных продуктов – CO_2 и NO_2 (уравнение 1).



После отфильтровывания ССНГ фильтрат собирали и анализировали полученную таким образом дисперсию методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Установлено, что такой способ позволяет генерировать малослойные графеновые частицы, планарные размеры которых достигают 5 - 15 мкм (рис. 1), даже без использования дополнительной ультразвуковой обработки.

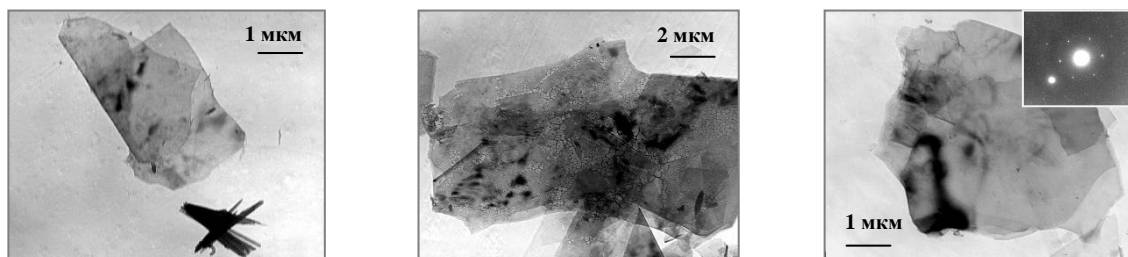


Рис. 1. Типичные ПЭМ изображения углеродных наночастиц, полученных расслоением нитрата графита в результате обработки его муравьиной кислотой

Литература

1. Давыдова А.А., Ракша Е.В., Осколкова О.Н. и др. Малослойные графеновые частицы на основе терморасширенного соинтеркалата нитрата графита с уксусной и муравьиной кислотами // Межвузовский сб. научн. тр. «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – С. 580–590.
2. Raksha E.V., Davydova A.A., Berestneva Yu.V. et al. Morphology and Structure of Carbon Nanoparticles Generated from Graphite Nitrate Co-intercalation Compound. Effect of Sonication Regime // Advanced Materials, Springer Proceedings in Materials / Ed.: I.A. Parinov [et al.]. – 2020. – Vol. 6, Chapter 4. – P. 41–47.
- 3.



Получение мезопористых сополимеров *N*-винилпирролидона с помощью трехмерной фотополимеризации и исследование их адсорбционных свойств

Горшкова А.И.¹, Фадеева Н.В.²

Студентка, 2 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, фундаментальной физико-химической инженерии факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

E-mail: anhen.gor@mail.ru

Цель работы – получение мезопористых сополимеров *N*-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) методом трехмерной фотополимеризации в присутствии заготовок пор – разветвленного сополимера того же мономерного состава и исследование их способности адсорбировать из водных растворов краситель – бенгальский розовый (БР). Разветвленный сополимер ВП-ДМТЭГ с известным мольным составом и молекулярной массой был получен с помощью радикальной сополимеризации в толуоле в условиях передачи цепи. Для получения полимерных пленок готовили полимерные композиции ВП-ДМТЭГ-разветвленный сополимер (20 мас.%) с фотоинициатором, которые облучали УФ светом. После отверждения полимерные пленки экстрагировали изопропиловым спиртом и водой, чтобы удалить разветвленный сополимер и непрореагировавшие мономеры. Состав сополимеров контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ анализ) определяли удельную площадь поверхности $S_{уд}$ полимерных пленок, значение которой составляло около $6 \text{ м}^2/\text{г}$; основную часть пор составляли микро- и мезопоры.

Методом электронной абсорбционной спектроскопии исследовали процессы адсорбции/десорбции БР из водного раствора пористыми полимерными пленками при комнатной температуре. Для этого использовали полосу поглощения БР при длине волны с максимумом 544 нм. Получены зависимости адсорбции/десорбции БР от времени и рассчитаны значения удельной адсорбции. Показано, что процесс адсорбции БР носит сложный характер, обусловленный, по-видимому, наличием в сополимере областей разной плотности сшивания, а также различных центров адсорбции. Процесс десорбции в условиях эксперимента протекает медленно, и значение предельной десорбции не превышает 10% от адсорбированного количества БР. Из данных по величине предельной адсорбции БР, его молярного коэффициента экстинкции в воде и эффективного радиуса молекулы была оценена удельная площадь поверхности пористых пленок по методу [1]. Рассчитанное значение $S_{уд}$ оказалось выше, чем найденное методом БЭТ. Заниженное значение $S_{уд}$ может быть обусловлено слабым взаимодействием неполярных молекул азота с полярным сополимером. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности фотополимеризации полимерных композиций, содержащих полимерную добавку, для получения мезопористых полимерных мембран и сорбентов на основе ВП.

Работа выполнена по темам государственного задания АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119022690098-3.

Авторы выражают благодарность научному руководителю – ведущему научному сотруднику, к.х.н. Курмаз С.В., а также старшему научному сотруднику, к.х.н. Кнерельман Е.И. и старшему научному сотруднику Давыдовой Г.И. за помощь в проведении работы.

Литература

1. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Knerelman E.I., Davydova G.I. Preparation of porous polymer networks of *N*-vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate and determination of their specific surface area using Rose Bengal dye // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018, №1(91). p. 105–112.



Разработка фейерверочных составов переходных оттенков излучения**Готфрид С.Д., Венидиктова И.В., Михалёв Д.Б., Сизов В.А.**

Студент, 6 курс специалитета

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Москва, Россия

E-mail: sonyagotfrid@list.ru

В настоящее время применению пиротехники в развлекательных целях уделяется все больше внимания. Для повышения зрелищности пиротехнических представлений необходимо иметь широкую гамму цветных огней переходных оттенков.

Целью данной работы является изучение возможности получения пиротехнических пламен переходных цветов путем смешения пиротехнических составов, имеющих различные спектры излучения [1]. Объектами исследования были выбраны термопластичные пиротехнические композиции синего, зеленого, красного и желтого огней [2] и их смеси, изготовленные методом проходного прессования.

Анализ спектров излучений смесевых составов показал, что в них присутствуют излучения, соответствующие только спектрам излучения исходных составов. Так, например, были получены светотехнические характеристики для смесевых составов (рис. 1 (а, б)), изготовленных из исходных композиций СЦ и ЗЦ, взятые в соотношениях: 80/20, 50/50, 20/80, соответственно.

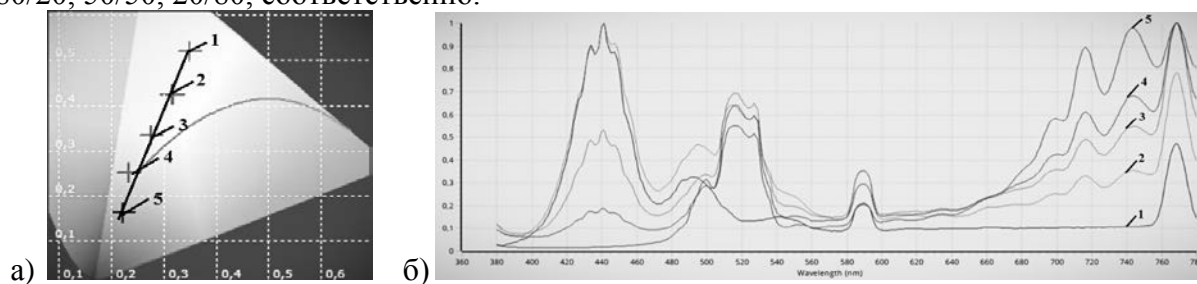


Рисунок 1 – Координаты цветности (а) и спектр излучения (б) смесевых составов (СЦ/ЗЦ): 1-100/0; 2-80/20; 3-50/50; 4-20/80; 5-0/100.

Координаты цветности составов, полученных путем смешения, находятся на линии, соединяющей точки цветности исходных составов на диаграмме цветности. Пики обоих исходных цветов, при изменении соотношения составов, меняются соотношения интенсивностей пиков, принадлежащих разным цветам.

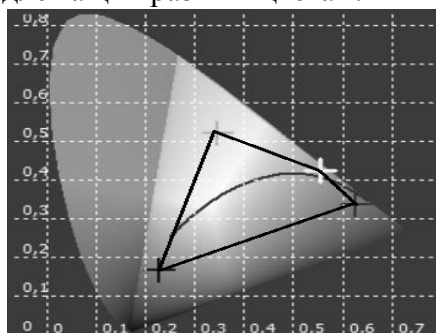


Рисунок 2 – Цветовой охват

Анализ полученных данных позволяет заключить, что с помощью смешения пиротехнических составов основных цветов можно получить любой оттенок, лежащий внутри многоугольника (рис. 2), ограниченного линиями, соединяющие координаты цветности основных цветов.

Литература

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники / А.А. Шидловский–Москва: «Машиностроение», 1973. – 280 с.
2. Характеристики цветного пиротехнического пламени. / Батурова Г.С [и др.] – Казань: КНИТУ. 2012. – 126 с



Электрохимический синтез металл-органического координационного полимера MIL-88a

Грицай М.А.

Студент, 1 курс магистратуры

*Южный федеральный университет, международный исследовательский институт
интеллектуальных материалов, Ростов-на-Дону, Россия*

E-mail: gritsai@sfedu.ru

В последние годы металл-органические координационные полимеры (МОКП) стали одним из самых популярных и перспективных материалов. Это связано с тем, что они обладают чрезвычайно высокой пористостью и большой площадью удельной поверхности. Благодаря этому МОКП часто используются при адсорбции, катализе, в топливных элементах и суперконденсаторах, а также применяются для адресной доставки лекарств.

В данной работе была предпринята попытка электрохимического синтеза МОКП MIL-88a, а также выполнена оптимизация его получения. Выбор MIL-88a обусловлен тем, что он нетоксичный и биоразлагаемый. Благодаря этим свойствам его применение в доставке лекарств целесообразно и перспективно.

Электрохимический синтез MIL-88a заключается в электрохимическом восстановлении железа в водно-спиртовом растворе в присутствии линкера – фумаровой кислоты. Изменяя технические параметры получения (плотность тока, время электролиза) были получены дисперсии частиц MIL-88a различных размеров и морфологии.

Просвечивающая электронная микроскопия полученных образцов следует, что частицы имеют размер от 100 нм до нескольких микрометров. В зависимости от условий синтеза морфология частиц может представлять собой веретено или стержень.

При адресной доставке лекарство крайне важной характеристикой частиц является размер. В результате оптимизации синтеза (изменялись плотность тока и время электролиза) установлено, что наименьшими размерами обладают частицы, полученные при плотности тока 12 мА/см² и времени электролиза 60 минут. В этом случае кристаллы имеют размер порядка 100 нм и форму веретена.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-73-10069).



Получение фиброиновых нановолокон и изучение возможности их использования для культивирования живых клеток

Губочкина А.А., Сажнев Н.А., Дроздова М.Г.

Студентка, 2 курс магистратуры

Российский Государственный Университет им. А.Н. Косыгина

(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

E-mail: tpotgods@gmail.com

Целью работы являлось изучение возможности использования нановолокон из фиброина для культивирования животных клеток. В работе были получены нановолокна путем электроформования на приборе Nanospider (Elmarco, Чехия) на нетканую подложку. Электроформованию подвергался водный раствор фиброина с массовой долей вещества в растворе 20%. После формования волокно было переведено в нерастворимое состояние путем обработки сшивающим реагентом дженипином (соотношение активных групп дженипина к NH^+ группам фиброина составляло 0.04 моль/моль).

Далее, волокна были переданы на исследования в Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова. Для оценки поведения клеток в матриксе, клетки линии мышинных фибробластов L929 и иммортализованных МСК (МСК имм.) сажали на волокна и культивировали в течение 3х дней и 5 дней (МСК имм.). Рост и пролиферацию животных клеток в гидрогелях оценивали с помощью МТТ-теста, морфологию и распределение клеток контролировали с помощью, просвечивающей световой и конфокальной микроскопии. Фиброиновые волокна поддерживали рост и пролиферацию фибробластов мыши и МСК имм. Клетки проникали сквозь волокно и образовывали на дне лунки клеточный монослой в случае обоих типов клеток. Кроме того, клетки распластывались и росли также и на волокнах нетканой подложки. В случае МСК имм., клетки активнее росли на подложке, доля жизнеспособных клеток, растущих на волокнах сравнялась с таковой на подложке только на 5-ый день культивирования. Из микрофотографий, полученных с помощью конфокальной микроскопии видно, что клетки проникают между волокнами и имеют веретенообразную морфологию, т.е. распластываются. Таким образом, такие фиброиновые волокна способны поддерживать трехмерный рост как мышинных фибробластов, так и МСК имм.

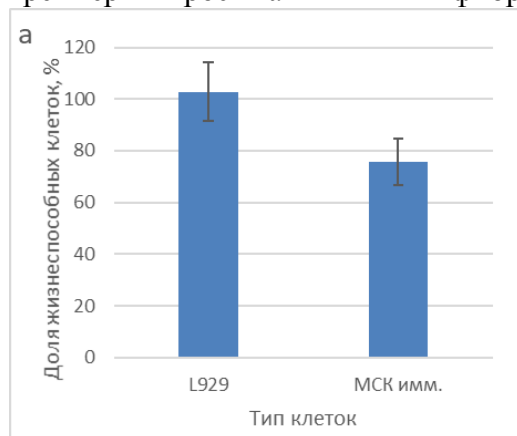


Рис. 1. Жизнеспособность фибробластов L929 и МСК имм. человека после 3 дней и МСК имм. человека. В качестве контроля (100 %) использовали результат роста клеток на нетканой подложке. Результат МТТ-теста.

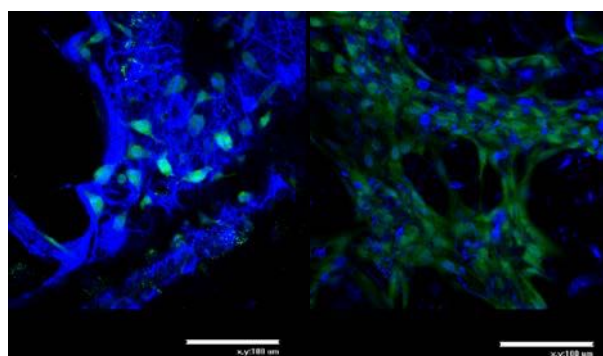


Рис. 2. Распределение и морфология клеток линии L929 (а) и МСК (б) после 3 дней культивирования на волокнистых матриксах. Жизнеспособные клетки окрашены красителем Calcein AM (зеленый цвет), а гели визуализированы с помощью красителя Хехст (синий цвет). Шкала 100 мкм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-17059

**Влияние катализаторов горения на горение топлива на основе нитрата аммония****Гулаков М.Ю., Сизов В.А.***Аспирант 2 года**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**Москва, Россия**E-mail: gulakovmu@muctr.ru*

Пороха и ракетные топлива широко применяются в мирных целях, например, в градобойных и геофизических ракетах, а также в различных газогенераторах (для подушек безопасности в автомобилях, газовых рулях и т.п.). В продуктах их горения не должно быть экологически опасных и взрывоопасных газов, они должны устойчиво гореть при относительно низком давлении, иметь низкую стоимость и быть безопасными в обращении. В этом плане уже давно несомненный интерес представляет разработка топлив на основе нитрата аммония (НА). В РХТУ [1] были предложены топлива, содержащие НА (до 70%), на активном связующем, в качестве которого использовались баллиститные топлива, которые можно получать высокопроизводительным методом проходного прессования.

В данной работе в качестве полимерной основы топлива использовали состав, имеющий высокое (1,8/1) отношение пластификатора к нитроцеллюлозе, что позволяет вводить большое количество наполнителей. В качестве пластификатора использовалась смесь динитрата диэтиленгликоля, динитротолуола и дибутилфталата. Отношение НА к активному связующему - 70:30. Для обеспечения высоких энергетических характеристик в топливо вводился октоген и металлическое горючее – алюминий или сплав алюминия с магнием АМД-10, совместно (15%/25%) и в индивидуальном виде (20%). Эффективность действия добавок оценивалась величиной $Z = U_{\text{доб}}/U_0$, где $U_{\text{доб}}/U_0$ – отношение скоростей горения состава с добавками к базовому топливу; и по влиянию на параметр v в законе скорости горения $U = Bv^v$.

Базовое топливо имеет низкую скорость горения, например, при давлении 2 МПа $U_2 = 1,5$ мм/с и высокую зависимость ее от давления ($v = 0,92$), чем снижает характеристики ракетных систем. При вводе ВВ и металла скорость горения увеличилась, при этом в случае АСД-4 более значительно ($Z_2 = 2,2$), чем АМД-10 ($Z_2 = 1,7$). Значение v несильно уменьшилось для образца с АСД-4 от 0,92 до 0,71. Это недостаточно. Поэтому было проведено исследование влияния на скорость горения катализаторов горения.

Использовали салицилат никеля (СН), $K_2Cr_2O_7$ (БХК), фталат меди-свинца (ФМС), а также их комбинации с углеродными материалами - сажой марки УМ-76 и углеродными нанотрубками (УНТ), которые значительно повышают эффективность действия катализаторов.

В индивидуальном виде ФМС и БХК незначительно (на 30%) увеличивают скорость горения топлива с ВВ и АМД-10, снижая значение v от 0,80 до 0,60 и 0,64 в интервале давления от 1 до 6,5 и 7,5 МПа, соответственно. Сажи и Т-М оказывают лишь незначительное влияние на эффективность действия БХК, и увеличивает эффективность действия ФМС до 1,7. Тройная система, состоящая из салицилата никеля и бихромата калия, в сочетании с сажой и углеродными нанотрубками увеличивает скорость горения топлива в 1,5-1,6 раза, не оказывая значительного эффекта на показатель степени v в законе горения. Большой эффективностью обладает комбинированный катализатор – ФМС+БХК+УНТ, скорость горения топлива увеличивается почти в 2 раза, значение v снижается от 0,80 до 0,67. Скорость горения базового топлива (без ВВ и металла с НА) возрастает в 3,1 раза, а значение v снижается от 0,92 до 0,76.

Литература

1. Денисюк А.П., Е Зо Тве, Черных С.В. Исследование закономерностей горения порохов с нитратом аммония. Успехи в химии и химической технологии. –2007. – №7. – С. 119-123.





Заселенность позиций ионами РЗЭ в веществах $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ со структурой типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Дихтяр Ю.Ю., Дейнеко Д.В.

аспирант 4 г/о

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

E-mail: urasha-kun@mail.ru

Вещества со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ являются основой для создания многофункциональных материалов, проявляющих люминесцентные, лазерные, нелинейно-оптические, ферроэлектрические, антиферроэлектрические, каталитические и биорегенеративные свойства.

Замена Ca^{2+} на Zn^{2+} в позиции $M5$ приводит к смене ПГ $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ и улучшению люминесцентных свойств материалов за счет стабилизации кристаллической структуры путем снятия геометрического напряжения, в связи с чем соединения типа $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ интенсивно исследуются как потенциальные люминесцентные материалы. Использование фосфатов в качестве матрицы обладает следующими преимуществами: низкая температура синтеза и стабильность в процессе эксплуатации, температурная стабильность люминесценции. Введение одного или нескольких ионов РЗЭ приводит к получению люминесцентных материалов, способных излучать видимый свет в разных частях спектра. Для корректного описания люминесцентных свойств необходимо знать структуру соединений типа $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ и иметь информацию о полиэдрах, занятых ионами РЗЭ.

Фосфаты с общей формулой $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ приготовлены методом твердофазного высокотемпературного синтеза на воздухе. Методами генерации второй гармоники, дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической спектроскопии показано, что все соединения $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ центросимметричны и имеют пространственную группу $R\bar{3}c$. Показано, что изменение температуры фазового перехода в зависимости от природы Ln подчиняется правилу «тетрад». Структуры $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) при комнатной температуре определены методом Ритвельда в центросимметричной группе $R\bar{3}c$. Ионы Zn^{2+} занимают позицию $M5$, тогда как заселенность позиции $M1$ ионами Ln^{3+} возрастает при уменьшении радиуса иона редкоземельного элемента и достигает максимума, начиная с Dy^{3+} . Заселенность позиции $M3$ редкоземельными ионами Ln^{3+} наоборот убывает. То есть, в случае $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$ позиция $M3$ занята только ионами Ca^{2+} . Образцы с $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ оказались двухфазными, что говорит в пользу конкуренции данных катионов с Zn^{2+} за размещение в позиции $M5$. Изучены люминесцентные свойства $\text{Ca}_8\text{ZnLn}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$) под воздействием ближнего ультрафиолета.





Влияние крупных дисперсных частиц наполнителя с диаметром более 50 мкм на структуру и свойства полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов

Долматова А. Д., Максимова Ю. М., Харламова К.И.

Студент, 4 курс бакалавриата.

МИРЭА - Российский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Москва, Россия

E-mail: an.dolmatova@icloud.com

В настоящее время в мире широко применяются полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полиолефинов. Для их создания применяют различные дисперсные наполнители, которые формируют дисперсно-наполненную структуру ПКМ. Структура наполнителя, его форма и размеры оказывают влияние на параметр максимально возможного содержания дисперсного наполнителя φ_m [1].

С помощью параметра φ_m получают параметр Θ , описывающий долю полимерной фазы-матрицы, обеспечивающей непрерывную прослойку между частицами дисперсного наполнителя. Параметр Θ позволяет провести классификацию всех дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) по типам структур: разбавленные (РС), низконаполненные (ННС), средненаполненные СНС (СНС-1 – до предела текучести, СНС-2 с пределом текучести), высоконаполненные (ВНС), сверхвысоконаполненные (СВНС). Использование обобщенных и приведенных параметров позволяет оптимизировать структуру ДНПКМ под необходимые требования [2, 3].

В ходе работы были получены полимерные композиционные материалы на основе полиэтилена низкой плотности 10803-020 (ПЭНП, Rosneft, Россия). В качестве крупного дисперсного наполнителя использованы узкие фракции полнотелых стеклянных микрошариков со средним диаметром частиц 250 (ПСМ 250) и 55 (ПСМ 55) мкм (Inotek, Россия). Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы с разным содержанием наполнителей были получены на двухшнековом экструдере LabTech LZ-80 / VS (Labtech Engineering Co. Ltd., Тайланд). Образцы в виде стандартных лопаток тип 5 (ГОСТ 11262-80) были изготовлены на литьевой машине Babyplast 6/10 P (CRONOPLAST S.L., Испания). Физико-механические испытания проводились на универсальной испытательной машине Точприбор И11М (Точприбор, Россия).

Полученная зависимость комплекса физико-механических характеристик от типа дисперсной структуры полимерного композиционного материала позволяет определить оптимальные обобщенные и приведенные параметры для систем ПЭНП + ПСМ 55 и ПЭНП+ ПСМ 250, обеспечивающих максимальный комплекс прочностных характеристик.

Литература

1. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Filler Particle Size and Packaging and Compositions of Filled Polymer Composites with Different Types of Structures and Properties // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2020. – Т. 54. – №. 6. – С. 1290-1296.
2. Симонов-Емельянов И. Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы. – 2020. – №. 1-2. – С. 4-7.
3. Харламова К. И., Селезнева Л. Д., Симонов-Емельянов И. Д. Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы. – 2020. – №. 9-10. – С. 13-18.



Гибридные мембраны на основе полифениленоксида, модифицированные ионной жидкостью, для процесса очистки и концентрирования жидких сред

Дубовенко Р.Р.¹, Ростовцева В.А.¹, Виноградова Л.В.²,

Полоцкая Г.А.^{1,2}, Пулялина А.Ю.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, г. Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st062444@student.spbu.ru

Одним из наиболее востребованных направлений современной промышленности является внедрение и разработка новых экологичных и экономически выгодных процессов очистки, разделения и концентрирования смесей. В настоящее время мембранные процессы зарекомендовали себя как методы с низкой энергоемкостью, безотходностью, возможностью легкого промышленного внедрения и проведения непрерывного, автоматического производства. Первапорация (или испарение через мембрану) позволяет эффективно разделять азеотропные близкикопящие смеси и термически неустойчивые вещества, так как не требует высоких температур или дополнительных реагентов.

Среди мембранных материалов широкое распространение получили полимеры, благодаря своей низкой стоимости, механической и термической стабильности. В последние годы разработка гибридных мембран с добавлением в полимерную матрицу различных модификаторов является передовым направлением, позволяющим контролируемо влиять на эксплуатационные и транспортные характеристики материала.

Исследования по применению ионных жидкостей (ИЖ) в качестве полимерных модификаторов показали их позитивное влияние на проницаемость и селективность мембранного процесса. Однако существенной проблемой является вымывание ИЖ из полимерной матрицы, из-за чего возникает потребность в усовершенствовании методов более стабильной иммобилизации ИЖ.

Объектами данного исследования стали гибридные мембраны на основе поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО), содержащие гибридную звездообразную макромолекулы (ГЗМ) с добавлением ИЖ (Рисунок 1). Влияние модификаторов на структуру и физико-химические свойства мембран было изучено с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, измерения краевых углов и плотности. Транспортные свойства мембран были оценены на основе данных сорбционных экспериментов. Разделительная способность мембран была протестирована в процессах перапорации для разделения смеси водомолочная кислота, которая широко применяется в пищевой, косметической и химической промышленности в качестве растворителя.

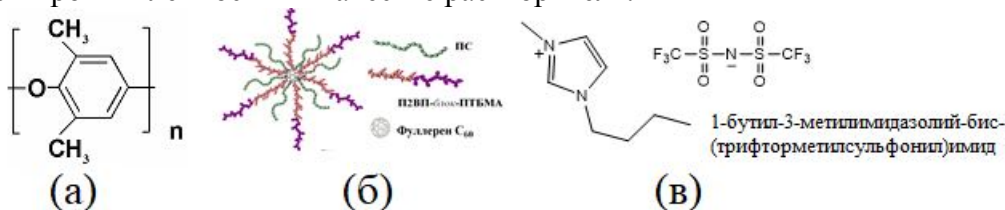


Рисунок 1. ПФО, ГЗМ(б), ИЖ(в)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-79-10116.

Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Криогенный отдел», Образовательный РЦ по направлению Химия, Междисциплинарный РЦ по направлению «Нанотехнологии».

Синтез и исследование зелёных люминофоров $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ **Дускаев И.Ф., Никифоров И.В.**

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: insaf.duskaev@gmail.com

Получена и исследована новая серия твердых растворов $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0.25, 0.5, 0.7, 0.9, 1$). ч. В качестве исходных соединений использовали $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), CaCO_3 (“ч. д. а.”), Gd_2O_3 (“ч. д. а.”), Tb_4O_7 (“ч. д. а.”), проверенные методом рентгенофазового анализа на содержание примесных фаз. Систему получали методом твердофазного синтеза в алундовых тиглях посредством ступенчатого нагрева до 1100°C с промежуточной гомогенизацией, общая продолжительность реакции составляла 50 ч. Известно, что фосфат кальция кристаллизуется в семействе минерала витлокит ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [1]. Установлено, что данная структура является универсальной матрицей для введения катионов редкоземельных элементов. Фосфаты химически и термически устойчивы, экологичны и имеют высокую эффективность электрооптического преобразования [2]. Данное семейство веществ являются перспективными в производстве люминесцентных материалов [3].

Были исследованы люминесцентные свойства твердых растворов. Спектры возбуждения фотолюминесценции при $\lambda_{\text{em}} = 545$ нм для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ представлены на рис. 1, а. Также измерены (рис.1, б) спектры фотолюминесценции синтезированных твердых растворов, зарегистрированные при $\lambda_{\text{ex}} = 369$ нм. Показано, что наиболее интенсивное излучение зарегистрировано на длине волны $\lambda = 545$ нм. Полученные вещества демонстрируют зелёное свечение за счет катионов Tb^{3+} , содержащихся в кристаллической решетке.

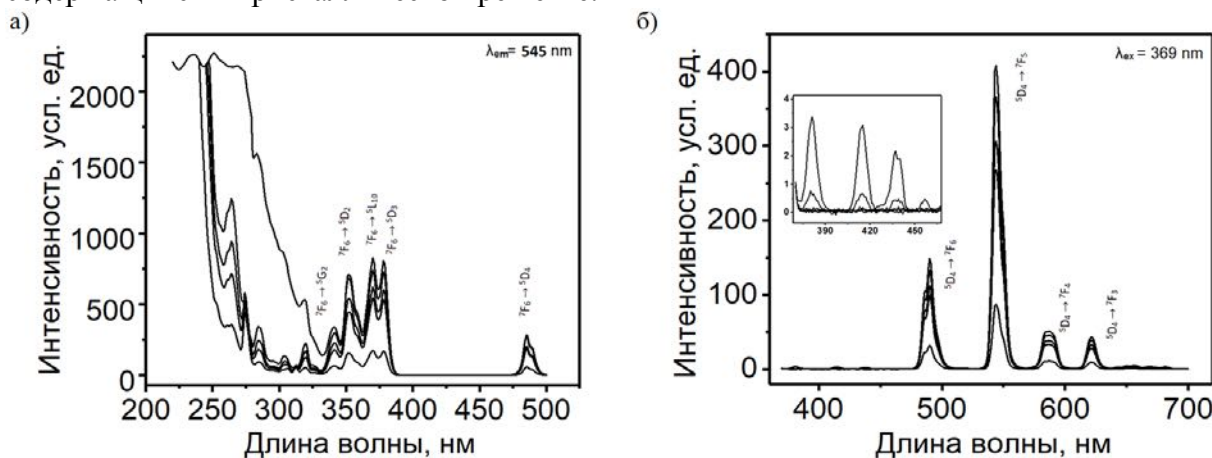


Рис.1. Спектр возбуждения фотолюминесценции (а) и спектр фотолюминесценции (б) для $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (№ 19-77-10013).

Литература

1. Lazoryak B. I., Morozov V. A., Belik A. A., Khasanov S. S., Shekhtman V. S., *Crystal Structures and Characterization of $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ and $\text{Ca}_9\text{Fe}_{0.9}(\text{PO}_4)_7$* . Journal of Solid State Chemistry, 1996. V. 122 № 1. P. 15-21.
2. Belik A. A., Morozov V. A., Deyneko D. V., Savon A. E., Baryshnikova O. V., Zhukovskaya E. S., Dorbakov N. G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S. Y., Hadermann J., Lazoryak B. I., *Antiferroelectric properties and site occupations of R3+ cations in $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ luminescent host materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. V. 699 №. P. 928-937.
3. Huang Y., Ding H., Jang K., Cho E., Lee H., Jayasimhadri M., Yi S.-S., *Luminescence properties of triple phosphate $\text{Ca}_8\text{MgGd}(\text{PO}_4)_7$: Eu^{2+} for white light-emitting diodes*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. V. 41 № 9. P. 095110.



Влияние диспергирующих добавок на вязкость суспензий на основе стабилизированного оксида циркония

Ермакова Л. В.

Стажёр-исследователь

НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва, Россия

E-mail: ermakova.lydia@gmail.com

Керамические изделия находят применение во многих областях промышленности – от атомной отрасли до медицины, от аэрокосмической техники до ювелирного дела. Вне зависимости от применения или состава, создание керамики включает следующие операции: смешивание компонентов, формование образцов, удаление временной связки и спекание (обжиг). Среди существующих методов формования одним из самых точных и доступных является стереолитография, позволяющая получать керамические изделия со сложной геометрией. Метод основан на послойном отверждении фоточувствительной смеси (суспензии), наполненной керамическими частицами, на 3D-принтере под действием УФ-излучения с последующим обжигом для удаления органической связки и спеканием при высоких температурах [1,2].

В настоящей работе в качестве керамического наполнителя использовали порошок оксида циркония, стабилизированного иттрием (3-10 мольн.%, $d_{50} \sim 1$ мкм, удельная поверхность 11-13 м²/г), мономера – 1,6-гександиол диакрилат (Abcr), применяли также фотоинициатор этилфенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфинат и диспергирующие добавки ВУК w9010, DISPERBYK 2013 и DISPERBYK 2152 (ВУК). Измерения вязкости производились при 20 °С на приборе Physica MCR 52 (Anton Paar).

Установлено, что суспензии с наполнением керамическими частицами 36 об.% с добавлением DISPERBYK 2013 и DISPERBYK 2152 при скорости сдвига 30 с⁻¹ имеют вязкость 5,5 и 7,5 Па·с соответственно, что превышает рекомендованное значение 3-5 Па·с, необходимое для их повторного натекания. Оптимальной величины в 2,3 Па·с при скорости сдвига 30 с⁻¹ удалось достичь добавлением ВУК w9010.

Детальное исследование составов с ВУК w9010 показало, что наилучший результат достигается при добавлении дисперсанта в пределах от 3 до 3,6 мг/м², в этом случае вязкость суспензии ниже 3 Па·с. При его концентрации 2,2 мг/м² значение вязкости оказалось выше требуемого, что указывает на недостаточное количество добавки.

Суспензия с ВУК w9010 проявляет дилатантное поведение и обладает минимальной вязкостью при малых скоростях сдвига. В то же время суспензия с DISPERBYK 2013 обладает псевдопластичным поведением, то есть её вязкость, наоборот, уменьшается с увеличением скорости сдвига, а, значит, достаточного растекания при печати наблюдаться не будет. Суспензия с DISPERBYK 2152 поначалу также проявляет псевдопластичное течение, однако, при высоких скоростях сдвига наблюдается резкий рост величины вязкости. Таким образом, полимерная добавка ВУК w9010 продемонстрировала хорошие разжижающие свойства (при концентрации 3-3,6 мг/м²), заметно лучшие, чем применявшиеся в работе DISPERBYK 2013 и DISPERBYK 2152, а также ранее предложенный дисперсant ВУК w969 [1,2].

Автор выражает благодарность своим научным руководителям к.х.н. П.С. Соколову и к.х.н. Д.А. Комиссаренко, а также коллективу лаборатории неорганических технологий (ЛНТ) и центра коллективного пользования (ЦКП) НИЦ Курчатовского института – ИРЕА за помощь в проведении исследований. Порошок стабилизированного оксида циркония предоставлен ЗАО «Неохим» (г. Москва). Диспергирующие добавки производства компании ВУК были предоставлены АО «Еврохим-1 ФД» (г. Щелково).

Литература

1. Komissarenko D.A. et al. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2021, № 41 (1). p. 684-690.
2. Komissarenko D.A. et al. Rheological and curing behavior of acrylate-based suspensions for the DLP 3D printing of complex zirconia parts // Materials. 2018, № 11 (12). p. 2350.





Разработка технологии получения и состава антибактериального средства на основе наночастиц серебра для наружного применения

Жанабай Ж.К., Берилло Д.А.

Студент, 4 курс бакалавриата

НАО «Казахский национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова»,

Школа Фармации, Алматы, Казахстан

E-mail: zhanabay.zhanat@gmail.com

Основными преимуществами антибактериальных средств на основе наночастиц серебра (AgNPs) являются выраженное бактерицидное, противовирусное и фунгицидное действие широкого спектра, отсутствие проблем с резистентностью патогенных микроорганизмов к ним и минимальная токсичность по отношению к многоклеточным организмам. В промышленности наночастицы синтезируются различными физическими и химическими методами, которые могут быть потенциально опасны для окружающей среды. В связи с этим все больший интерес вызывает метод биосинтеза AgNPs с использованием растительного экстракта в качестве восстанавливающего и стабилизирующего агента, так как он от остальных методов синтеза отличается простотой, коротким сроком производства, экономической доступностью, экологической безопасностью. Метод основан на реакции восстановления Ag^+ серебра до Ag^0 наночастиц функциональными группы фитохимических веществ в растительных экстрактах[1]. Основными факторами, влияющими на синтез, являются температура, pH среды, время реакции[2]. Перспективным направлением является получение иммобилизованных AgNPs на макропористые гидрогели, где восстанавливающим и стабилизирующим компонентом является полимер[3].

Цель работы заключается в установлении оптимальных условия синтеза AgNPs, которые в дальнейшем могут быть использованы как антимикробные препараты и их производство в аптечных условиях или в пилотном масштабе.

В данной работе изучен синтез AgNPs, стабилизированных экстрактом цветков *Calendula officinalis*, под воздействием УФ-лучей, микроволнового излучения и теплового воздействия и восстановление AgNPs при различных значениях pH. Синтезированные AgNPs были охарактеризованы оптически и электрохимически методами спектроскопии оптического поглощения в видимой части спектра при 430нм, прямой кондуктометрии и анализом Z-потенциала. В результате спектрофотометрического анализа было установлено, что с повышением температуры и времени воздействия различных факторов увеличивается скорость синтеза и концентрация AgNPs. Измерения Z-потенциала показали, что AgNPs, стабилизированные экстрактом *Calendula officinalis* обладают высокой стабильностью благодаря существованию отрицательно заряженных электростатических сил отталкивания, которые могут поддерживать AgNPs без тенденции к агрегации. Согласно данным светорассеивания средний размер синтезированных AgNPs варьируется в пределах от 30 до 65 нм в зависимости от pH среды и метода синтеза. Оптимальными условиями для синтеза являются воздействие на реакционную смесь УФ-лучами в щелочной среде.

Литература

1. W. Mahakham, Ajit K. Sarmah, S. Maensiri, P. Theerakulpisut. Nanoprimering technology for enhancing germination and starch metabolism of aged rice seeds using phytosynthesized silver nanoparticles // Scientific Reports. Vol. 7. 8263 (2017)
2. G. Sahni, A. Panwar, B. Kaur. Controlled green synthesis of silver nanoparticles by Allium cepa and Musa acuminata with strong antimicrobial activity // International Nano Letters. 2015. Vol. 5. p. 93–100.
3. Baimenov AZ, Berillo DA, Inglezakis VJ (2019) Cryogel-based $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{O}$ nanocomposites for iodide removal from water // Journal of Molecular Liquids, 112134



**Технология переработки отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора****Жуманазаров А.Р., Гуро В.П., Ибрагимова М.А.***Соискатель степени PhD**Институт общей и неорганической химии АН РУз,**Ташкент, Узбекистан**E-mail: vpguro@gmail.com*

В АО «NAVOIYAZOT» получают ацетальдегид путем пропускания ацетиленопаровой смеси через слой кадмий-кальций-фосфатного катализатора (ККФ-Н) ТУ 113-03-00209510-108-2006, при температуре 340-350 °С и давлении 0,2-0,7 МПа. Его ресурс небольшой: 6 мес, после чего он подлежит утилизации. Катализатор выполнен в виде таблеток, мм: диаметр 6,0±1,0; высота 5,0±1,0; насыпная плотность, кг/дм³ 1,15-1,35. Массовая доля оксида кальция, %: 42,0-47,0; оксида кадмия: 10,0-13,0; оксида фосфора (P₂O₅): 40,0-47,0; индекс суммы оксидов металлов к P₂O₅: 2,8±0,2. Представляло интерес осуществить рециклинг кадмия на основе собственной технологии переработки ККФ.

Цель работы: Разработка технологии извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора с вовлечением его в новый цикл повторного использования (рециклинга) в синтезе ККФ катализатора.

Методология. Контроль содержания компонентов CdO, CaO и P₂O₅ выполняли на ICP-спектрометре Aligent 7500 ICP MS. Отработанный ККФ-катализатор подвергали выщелачиванию раствором азотной кислоты, отделяли на фильтре от раствора осадок углерода (компонент формования таблеток), добавляли к фильтрату сульфат натрия, осаждали гипс, отделяли его на фильтре, а из фильтрата осаждали гидроксид кадмия подщелачиванием кислого раствора до pH 6-7, подавали суспензию на фильтр, осадок гидроксида кадмия растворяли в серной кислоте, подавали образовавшийся раствор на ионообменную колонну с катионитом Purolite C100H, где сорбировали ионы кадмия (II), затем десорбировали их соляной кислотой, получали в элюате целевой продукт - кадмия хлорид с выходом 95%. Продолжительность операций - 3 ч. CdCl₂ переводили в оксид кадмия, который возвращали в цикл синтеза нового ККФ. Контроль каталитической активности и механической прочности его гранул выполняли в АО «Навоиазот» на стендах и пилотных установках [1].

Результаты и их обсуждение. Переработана проба отработанного ККФ-катализатора массой 1000 г., извлечено 250 г Cd в форме CdCl₂, с переводом соли в оксид, из него синтезирована каталитическая масса ККФ-Н, включающая оксиды и фосфаты кадмия и кальция, соответствующая по составу ТУ 113-03-00209510-108-2006.

Получены образцы ККФ катализатора при параметрах: концентрации: раствора Cd(NO₃)₂, в пересчете на CdO, 22,8 g/dm³; раствора Ca(NO₃)₂, в пересчете на CaO. 103,6 g/dm³; раствора ортофосфорной кислоты - 25% вес. Концентрация аммиачной воды - 10 % вес. Осаждение ККФ массы проводили при pH 6,8-7,1; в течение 90 мин; фильтрация и промывка осадка - до отсутствия ионов NO₃⁻; сушка - при температуре 100-110 °С до постоянной массы; затем дробление, смешение с графитом (2 % вес) и таблетирование. Каталитическая активность нового ККФ-Н удовлетворительная.

Заключение. Переработан на кадмий отработанный ККФ-Н катализатор процесса синтеза ацетальдегида. Из него получен новый ККФ-Н, соответствующий по составу ТУ 113-03-00209510-108-2006, с удовлетворительной каталитической активностью.

Литература

1. Заявка на выдачу патента Республики Узбекистан на изобретение IAP 2019 0251 от 10.06.2019. Способ извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора. Авторы: Гуро В.П., Ляпин С.Б., Ибрагимова М.А., Дадаходжаев А.Т., Жураев Н.Ё., Жуманазаров Р.Б.





Фосфорорганические полиуретановые мембраны с термочувствительной паропроницаемостью

Закиров И.Н., Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Коробкина А.А., Латул А.В.

Аспирант, 1 курс

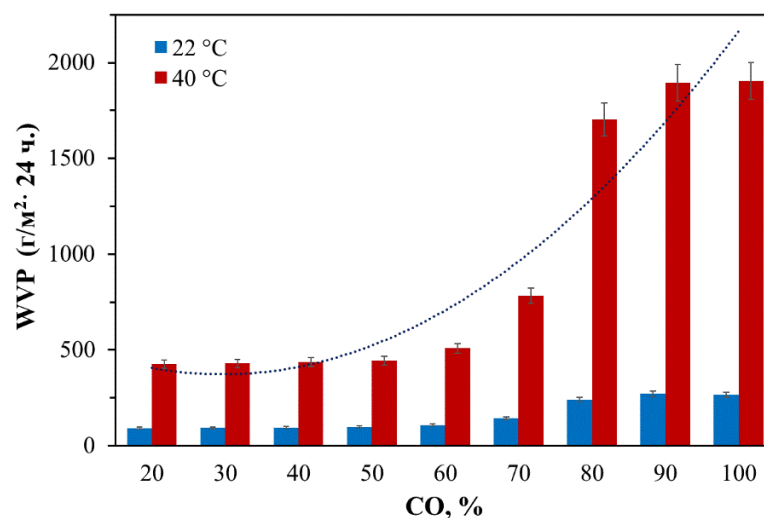
Казанский национальный исследовательский технологический университет, институт полимеров, Казань, Россия

E-mail: zakirovilyas1996@gmail.com

Полиуретановые мембраны с термочувствительной паропроницаемостью являются многофункциональными материалами, которые обладают способностью изменять свои диффузионные свойства в зависимости от температуры окружающей среды. Данный вид материалов широко используется в качестве: упаковки для пищевых продуктов, паропроницаемого слоя в одежде, селективного слоя в процессах разделения жидкостей и газов [1-2].

В работах [3-4] были синтезированы и исследованы аминоэфирные орто-фосфорной кислоты (АЭФК) и полиуретановые материалы на их основе (АЭФК-ПУ). Иономерная природа полиуретанов, полученных на основе АЭФК явилась причиной их исследования в качестве паропроницаемых мембранных материалов.

Полиуретановые тонкоплёночные материалы были получены на основе АЭФК и полиизоцианата ароматической природы как из расплава, так и с использованием различного количества растворителя при получении уретанобразующей системы. Установлено, что полученные полиуретаны обладают термочувствительной паропроницаемостью, а на коэффициент паропроницаемости значительное влияние оказывает содержание нелетучих веществ (СО) в составе исходной уретанобразующей системы:



Значения коэффициента паропроницаемости для АЭФК-ПУ полученных при различном содержании нелетучих веществ (СО, %).

Литература

1. Turan, D. Water Vapor Transport Properties of Polyurethane Films for Packaging of Respiring Foods // Food Eng. Rev. 2019.
2. Lomax, G.R. Breathable polyurethane membranes for textile and related industries // J. Mat. Chem. 2007, №27(17). p. 2775-2784.
3. Davletbaeva, I.M. Polyurethane ionomers based on amino ethers of ortho-phosphoric acid // RSC Adv. 2019. №32(9). p. 18599-18608.
4. Davletbaeva, I.M. Thermal behavior of polyurethane ionomers based on amino ethers of orthophosphoric acid // Polym. Sci. Ser. A. 2020. №5(62). p. 458-469.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-19-00136.





Закономерности горения термитных смесей на основе оксидов целевых элементов с участием углерода

Захаров К.В., Андреев Д.Е., Юхвид В.И., Шукин А.С.

*Аспирант 3 года обучения и младший научный сотрудник ИСМАН РАН
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.
Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

E-mail: zakharov@ism.ac.ru

Центробежная СВС-металлургия – один из перспективных методов получения новых композиционных материалов [1-3]. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является технологией, основанной на процессах горения и структурообразования. В одном из её технологических типов, СВС-металлургии, в качестве исходных материалов используют оксиды металлов вместе с восстановителем (чаще всего Al) и неметаллы (C, B, Si). Продукты горения, как правило, представляют собой двухфазный слиток, состоящий из многокомпонентного сплава и оксида алюминия (корунда) с примесями целевых элементов. Для подавления негативных моментов при горении и улучшения фазоразделения целевого продукта от шлака на основе корунда синтезы проводят в поле центробежных сил, в данном случае при 200g. Полученные таким образом сплавы на кобальтовой основе обладают высокой прочностью и находят применение в производстве деталей горячего тракта газотурбинного двигателя [4, 5].

В экспериментах изучалось горение смесей Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , Al и C. Общая масса смеси для каждого эксперимента составляла 150 г, синтез проводился в алундовых тиглях. Принципиальным отличием каждой из шести реперных точек в серии экспериментов являлось отношение содержания углерода к остальной смеси (роль C возрастала от 0% до 3,9%). Предварительно было изучено влияние содержания углерода на адиабатическую температуру горения в «Thermo», величина температуры монотонно снижалась с 2890 до 2460 К. Во всех экспериментах фиксировалась скорость горения смесей и взвешивались продукты синтеза. Фазовый состав целевого и оксидного продуктов был изучен с помощью дифрактометра ARL X'TRA. Для изучения микроструктуры и состава структурных составляющих целевого продукта был использован автоэмиссионный электронный микроскоп Zeiss Ultraplus. Содержание C и Al в целевом продукте определялось методами аналитической химии.

По итогам исследования было продемонстрировано существенное влияние содержания углерода в смеси как на закономерности горения, так и на фазовый и химический составы целевого продукта. Также было показано, что углерод участвует в восстановительных процессах и в формировании химического состава целевого продукта. Полученные результаты позволяют использовать данный подход в технологическом горении с участием конкурирующих восстановителей Al и C, порождающих течение экзо- и эндотермических реакций.

Литература

1. Юхвид В.И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // Цветная металлургия. – 2006. – №5, – С. 62–78.
2. Yukhvid V.I. SHS-Metallurgy: Fundamental and Applied Research//AdvancedMaterials&Technologies. – 2016. – No. 4, – P.23–34.
3. Yukhvid V.I., Andreev D.E., Sanin V.N., Gorshkov V.A., and Alymov M.I. Synthesis of Cast Composite Materials by SHS Metallurgy Methods // Key Engineering Materials, – 2017. – Vol.746, – P. 219–232.
4. Авиационные материалы / Научно-технический сборник под редакцией Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ. 2007.
5. Basic. Compounds for Superalloys: Mechanical Properties / Pelleg. J. – Elsevier, 2018. – 608 P.



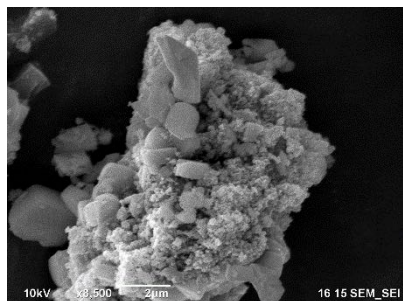
**Новый метод синтеза композитного материала HMFI/SiC****Землянский П.В.,¹ Карavaев А.А.²***Студент, 1 курс магистратуры*¹*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*²*ИНХС имени А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия**E-mail: pyotrzemlyansky@gmail.com*

Цеолиты типа MFI активно используются в нефтепереработке и нефтехимии. Однако их недостатком является быстрое закоксовывание и, как следствие, дезактивация. Одним из подходов к устранению этой проблемы является синтез микро-мезопористых композитных материалов. Таким материалом может служить композит, содержащий цеолит типа MFI и мезопористый карбид кремния.

В настоящей работе сообщается о новом способе получения микро-мезопористого композита HMFI/SiC непосредственно в протонной форме [1, 2]. Синтез композита HMFI/SiC проводили при 190 – 200 °С в течение 4 часов под воздействием микроволнового излучения без использования затравочных кристаллов. Традиционно подобный композит синтезируют длительным гидротермальным методом в натриевой форме и переводят в протонную форму многократным ионным обменом. Получение композита HMFI/SiC непосредственно в протонной форме является более эффективным по сравнению с существующими аналогами, благодаря отсутствию стадии ионного обмена.

Структура и свойства материала были изучены методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака.

Материал имеет преимущественно микропористую структуру, характерную для цеолита MFI. Наличие в структуре материала мезопор в основном обусловлено присутствием фазы SiC. Синтезированный композит характеризуется сравнительно высоким суммарным содержанием кислотных центров – 721 мкмоль/г, среди которых преобладают сильные кислотные центры – 374 мкмоль/г. Синтезированный материал может быть использован в качестве твердокислотного катализатора получения полупродуктов нефтехимии из оксигенатов.



Работа выполнена при поддержке государственного задания ИНХС РАН и грантов РФФИ №№ 20-03-00492,

19-03-00343.

Литература

1. Дедов А.Г., Локтев А.С., Карavaев А.А., Митиненко А.С., Исаева Е.А., Моисеев И.И. Способ получения композита на основе микропористого цеолита и карбида кремния. Патент РФ RU 2 725 586 C1, 2020.
2. Dedov A.G., Karavaev A.A., Loktev A.S., Mitinenko A.S., Cherednichenko K.A., Moiseev I.I. A new method for synthesis of a HMFI/SiC composite // *Materials Letters*. – 2021. – V. 290. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129497>





Сорбционное извлечение рения из растворов аммиачного выщелачивания шлаков медных металлургических производств

Зубакина М.А., Игнатович А.С., Титова М.Е.

Студент, 4 курс бакалавриата

Горный университет,

Факультет переработки минерального сырья, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: margaritazub.0506@gmail.com

Исчерпание полезных ископаемых, привело к тому, что современные металлургические предприятия начали вовлекать в производство низкокачественные и забалансовые руды, а также использовать отходы в процессе производства. Для увеличения комплексности использования сырья на предприятиях медной промышленности применяют аммиачное выщелачивание пиритных огарков с целью более полного извлечения ценных компонентов, в частности рения [1].

Рений – редкий, рассеянный металл, его содержание в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-8}\%$. Он является одним из самых тугоплавких и тяжёлых элементов, с плотностью $21,03 \text{ г/см}^3$ [2]. Основным применением рения является создание тугоплавких сплавов для производства двигателей аэрокосмической промышленности, по объёмам потребления составляет около 84%. Около 9,3% производимого рения применяется в производстве катализаторов для нужд нефтепереработки. Стоит заметить, что в данных отраслях рений не имеет выгодных альтернатив для замены, поэтому даже при стабильно высокой стоимости рения, его применение оправдано [3,4].

В растворах после аммиачного выщелачивания рений существует в форме перренат-иона, что предоставляет возможность извлекать его с помощью ионообменной сорбции. [4]. Следовательно, необходим подбор сорбента, способного обеспечивать эффективную сорбцию перренат-ионов из аммиачных сред. Для этих целей нами были выбраны слабоосновные иониты марки Purolite. В ходе экспериментов было установлено, что сорбенты Purolite PPA100 и Purolite A103Plus показали большую эффективность в сравнении с Purolite A170, позиционируемым как сорбент для извлечения рения в сернокислой среде, показатели извлечения перренат-иона представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение сорбционной способности ионитов

Марки сорбентов	Степень извлечения $[\text{ReO}_4^-]$, %
Purolite A170	50,09
Purolite PPA100	95,49
Purolite PPA100	95,94
Purolite A845	65,17
Purolite A847	75,55

Для сорбентов Purolite PPA100 и Purolite A103Plus также были определены степени извлечения при различных соотношениях Ж:Т, времени контакта, концентрации перренат-иона в растворе. Из полученных результатов следует, что данные сорбенты полностью подходят для извлечения перренат-иона из аммиачных сред.

Литература

1. Петров Г. В., Бодуэн А. Я., Иванов Б. С., Серебряков М. А. Исследование аммиачного автоклавного выщелачивания некондиционного медного концентрата, содержащего серебро и рений / Цветные металлы, № 10, 2016. С 23 - 28.
2. Наумов А.В. Ритмы рения (обзор мирового рынка) / А.В. Наумов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2007. – №6. – С. 18-23.
3. Проблемы мирового рынка рения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.metaltorg.ru/analytics/publication/index.php?id=2524>
4. Луганов В.А., Байконурова А.О. и др. Теоретические основы гидрометаллургических процессов. Учебное пособие. Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2004. 104 с.



**Разработка полимерных композиционных материалов
в среде сверхкритического диоксида углерода**

Ибатуллин А.Н., Хузаханов Р.М., Хайрутдинов В.Ф.

Аспирант, второй год обучения

*Казанский Национальный Исследовательский
Технологический Университет, г. Казань, Россия*

E-mail: azat.ibatullin.1996@mail.ru

Основным методом получения полимерных композиционных материалов является их смешение в вязкотекучем состоянии. На сегодняшний день одним из наукоемких и перспективных направлений получения полимерных материалов является достаточно большая группа методов, использующих процессы с участием сверхкритических флюидных сред и, прежде всего, сверхкритического диоксида углерода. В отличие от традиционных методов смешения эти высокочувствительные к режимным параметрам осуществления процесса технологии позволяют получать однородные, с определенными физико-химическими свойствами и размерами частицы [1-3]. Следует отметить, что данный метод является экологически безопасным, так как органический растворитель, используемый для растворения смеси полимеров, после диспергирования собирается в сепараторе и используется повторно.

В настоящей работе было исследовано влияние режимных параметров ведения процесса диспергирования в сверхкритическом CO_2 на термодинамические и физико-механические свойства таких полимерных смесей, как СЭВА-113/СЭВА-115, ПЭВД/СЭВА-118, СЭВА-113/ПК-010U, а так же СКН-18/СЭВА-113.

В качестве органического растворителя был выбран толуол марки «особо чистый», для растворения поликарбоната так же использовали дихлорметан. Из ранее проведенных исследований было выявлено, что наиболее предпочтительным методом диспергирования СЭВА является метод SEDS [4].

В ходе исследования были получены смеси полимеров с различными соотношениями компонентов, методом SEDS и традиционным методом смешения в роторном смесителе. Диспергирование смесей полимеров по методу SEDS проводилось при различных режимных параметрах осуществления процесса.

По результатам исследования диаграмм «плавление-кристаллизация-плавление» образцов процесса диспергирования можно сделать вывод, что для большинства полимеров теплота плавления смесей, полученных смешением с использованием метода SEDS, намного больше теплоты плавления смесей, полученных смешением в расплаве. Смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы, что отражается и на физико-механических свойствах смесей полимеров.

Литература

1. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н. и др. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. – Казань. Изд. «ФЭН». 2000. – 328 С.
2. Гильмутдинов И.М., Хайрутдинов В.Ф. и др. Диспергирование полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных сред // СКФ ТП. 2009. №3, С. 25-38
3. Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р. и др. Термодинамические основы процесса диспергирования поликарбоната с использованием метода SAS//СКФ-ТП. 2011. Т.6. №3, С. 62-78.
4. Гумеров Ф.М., Лунин В.В., и др. Метод сверхкритического флюидного антирастворителя. Некоторые приложения: Монография – Казань. Изд.-во Академия наук РТ, 2018. – 292с.

Влияние морфологии электродов на свойства актуатора

Иванченко А.В., Морозов О.С., Бабкин А.В.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: nuta.avi@gmail.com

Ионные актуаторы представляют собой трехслойные электромеханические преобразователи, состоящие из полимерной мембраны, покрытой с двух сторон электродами. При приложении напряжения между электродами устройства происходит миграция ионов электролита, что приводит к образованию двойного электрического слоя на их поверхности и деформации устройства. Количество мигрировавших ионов зависит от емкости электродов, которая связана с их морфологией.

Целью данной работы было исследование влияния морфологии электродов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) на свойства актуатора. Электроды были получены следующим методом: в дисперсию нанотрубок в растворе поливинилиденфторида (ПВДФ) в *N*-метилпирролидоне вводили различные порообразователи, полученную смесь выливали в форму и высушивали в печи с конвекцией при 100 °С. В качестве порообразователей использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ4000), триэтиленгликоль (3-ЭГ), 1-бутил-3-этилимидазолия тетрафторборат (БМИМВF₄) и дибутилфталат (ДБФ). Далее добавки удаляли экстракцией ацетонитрилом, а полученные пленки пропитывали в электролите до постоянной массы. В качестве электролита был использован БМИМВF₄.

Морфологию пленок электродов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 1).

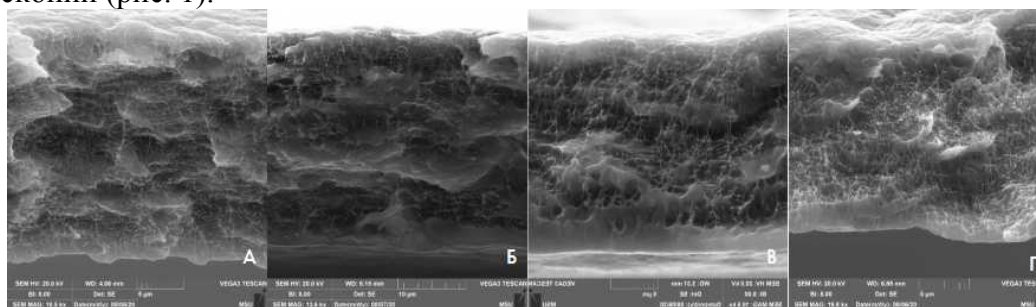


Рис. 1. Микрофотографии пленок электродов, полученных в результате вымывания: А) ПЭГ4000; Б) 3-ЭГ; В) БМИМВF₄; Г) ДБФ.

Для всех пленок была измерена степень пропитки электролитом. Для каждой пленки была изготовлена серия актуаторов одинакового размера с использованием стандартной мембраны. Удельная емкость пленок была получена методом циклического заряда-разряда в гальваностатическом режиме. Для всех образцов была измерена их максимальная деформация при постоянном напряжении в 3 В и при переменном напряжении с амплитудой 3 В и частотой 0,0125 Гц. Результаты всех измерений представлены в табл. 1.

Порообразователь	Степень пропитки, %	Удельная емкость, Ф/Г _(УНТ)	Деформация (0,0125 Гц), %	Деформация (U=const), %
ПЭГ4000	41,1	6,81 ± 1,26	0,58 ± 0,07	0,40 ± 0,07
3-ЭГ	48,9	3,51 ± 1,78	0,15 ± 0,12	0,12 ± 0,10
БМИМВF ₄	40,0	5,47 ± 0,2	0,14 ± 0,07	0,12 ± 0,04
ДБФ	39,7	6,79 ± 3,21	0,31 ± 0,06	0,22 ± 0,04

Работа выполнена при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-18090 мк)



Синтез и использование диаминодифенилсульфонов в качестве отвердителей для полимерных композиционных материалов

Иголкина А.Е.,¹ Кутовая И.В.²

Студент, 2 курс магистратуры

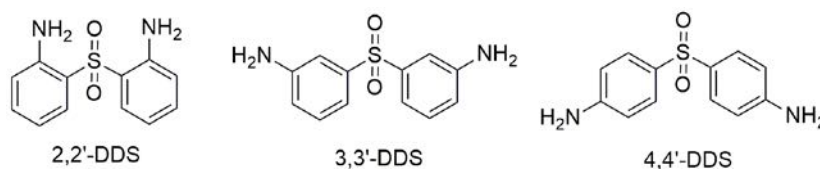
¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: super_now@mail.ru

Непрерывно развивающаяся авиационная промышленность нуждается в новых высокотехнологичных материалах с выдающимися показателями прочности, термической, химической и трещино-стойкости. Одним из наиболее широко используемых материалов в современных авиа- и ракетостроении являются полимерно-композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных смол. Полимерную основу для изготовления ПКМ получают реакцией отвердителей различной природы (ангидриды, амины, спирты и т.д.) с олиго-глицидиловыми эфирами, при этом в настоящий момент влияние структуры последних на характеристики целевого продукта изучено довольно хорошо. В то же время зависимость свойств эпоксидных полимеров от структуры отвердителя исследована поверхностно, хотя отвердитель существенно влияет на скорость и условия полимеризации, а также термические и физико-механические свойства конечного ПКМ.

Среди отвердителей для эпоксидных смол наиболее перспективными являются диаминодифенилсульфоны, что связано с их относительной безопасностью для организма человека и возможностью длительного хранения препрега, обусловленного низкой нуклеофильностью таких соединений. Симметричные изомеры 3,3'-диаминосульфон (3,3'-DDS) и 4,4'-диаминодифенилсульфон (4,4'-DDS) в настоящее время активно используются в производстве ПКМ.



Данная работа посвящена исследованию влияния структуры изомерных диаминодифенилсульфонов на свойства полимерной матрицы для ПКМ, при этом изомер с амино-группами в *орто*-положении впервые будет использован в качестве отвердителя эпоксидных смол. На основе описанных в литературе методов были оптимизированы условия для синтеза 4,4'- и 3,3'-DDS с использованием доступных *пара*-нитрохлорбензола и дифенилсульфона в качестве исходного сырья. Кроме того, базируясь на схеме получения 4,4'-DDS нами был разработан метод синтеза 2,2'-DDS, ранее не описанного в качестве отвердителя эпоксидных смол.

Для образцов полимерных материалов, полученных из изомерных диаминодифенилсульфонов и эпоксидной смолы триглицидил-*мета*-аминофенола, при помощи динамо-механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии были изучены реакции полимеризации, а также основные механические свойства готового продукта.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0)





Синтез 1,3-дииминоизоиндолинов и их применение в качестве отвердителей фталонитрильных смол

Ильина А.А., Морозов О.С.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: anna.ilyina97@mail.ru

В связи с развитием авиационной, аэрокосмической и военно-морской промышленности возникает спрос на технологичные полимерные композиционные материалы (ПКМ) в качестве экономически эффективной замены металлам. Важным критерием для применения ПКМ в этих областях является высокая температура эксплуатации, которая определяется выбором полимерной матрицы. Фталонитрильные смолы, известные своей выдающейся термической стабильностью, представляют большой интерес в решении подобных задач. Реализация технологического процесса подразумевает соблюдение двух основных условий: смола должна существовать в расплавленном состоянии в течение всего времени, которое требуется для пропитки армирующего наполнителя, после чего она должна быстро отверждаться при более высокой температуре. Следует принимать во внимание, что скорость полимеризации можно повысить, используя более эффективные инициаторы. Вне зависимости от выбора инициатора промежуточными соединениями при полимеризации фталонитрилов являются 1,3-дииминоизоиндолины. Целью данной работы является изучение возможности применения 1,3-дииминоизоиндолинов в качестве отвердителей для фталонитрильных смол.

1,3-дииминоизоиндолины различного состава получали взаимодействием соответствующих фталонитрилов с аммиаком в метаноле в присутствии метилата натрия.

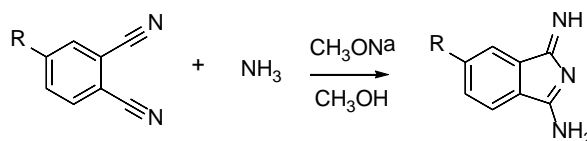


Рис.1. Общая схема синтеза 1,3-дииминоизоиндолинов

Активность 1,3-дииминоизоиндолинов исследовали при их взаимодействии со смесью фталонитрильных мономеров и сравнивали с другими коммерчески доступными отверждающими агентами: 1,3-бис(3-аминофенокси) бензолом (м-АФБ), 4,4'-оксианилином (ОДА), 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС), 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропаном (Бисфенол А). Все готовые смеси содержали определенное количество отвердителя эквивалентное 10 масс.% АФБ. Полимеризацию изучали с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). По результатам реологических исследований сравнивали времена гелеобразования при температуре 180°C, которые составили 59 минут для смеси с 5-фенокси-1,3-дииминоизоиндолином и 152 минуты для смесей с традиционно используемым инициатором – АФБ. С целью изучения механических свойств полимеризацию образцов проводили поэтапно, выдерживая 12 часов при температуре 180°C и 18 часов при 330°C. Значения модуля упругости всех отвержденных смол, определяемые с помощью динамического механического анализа (ДМА), незначительно варьировались в области 4000 МПа.

В результате было выявлено, что использование 1,3-дииминоизоиндолинов в качестве отвердителей способствовало более быстрому отверждению фталонитрилов. Это открывает новые перспективы для развития технологии изготовления ПКМ и расширения областей их применения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Соглашение № АААА-А21-121011590086-0).





Оценка реакционной способности углеводородов тяжелой нефти в метастабильной воде в присутствии смешанных оксидов Zn-Fe

Ильменский А.С., Закиева Р.Р.

Студент, 1 курс магистратуры

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
факультет нефти и нефтехимии, Казань, Россия*

E-mail: ilmenskiy99@mail.ru

Актуальность работы связана с необходимостью развития рентабельных технологий переработки тяжёлых нефтей. Одним из перспективных направлений исследований является создание непосредственно в пласте таких условий, при которых происходит частичная деструкция высокомолекулярных соединений нефти и, как следствие, уменьшение ее вязкости [1]. Так, в метастабильном состоянии вода способствует увеличению выхода средних дистиллятов и снижению коксообразования, являясь при этом подходящей средой для каталитических превращений [2]. В данной работе в качестве каталитических систем облагораживания сверхвязкой нефти впервые были выбраны Zn-Fe смешанные оксиды, которые проявляют высокую каталитическую активность [3]. Таким образом, целью исследований стало выявление влияния условий синтеза на текстурные и каталитические свойства Zn-Fe смешанных оксидов в реакциях гидротермальной переработки высокомолекулярных углеводородов тяжелой нефти.

Проведен контролируемый синтез смешанных оксидов методом соосаждения. Их последующий анализ был проведен методами РСА, ИК-спектроскопии, порометрии. Система оксидов Zn-Fe обладает высоким показателем среднего диаметра пор (23,87 нм), что достаточно для диффузии асфальто-смолистых веществ. Изучена возможность использования мезопористых Zn-Fe смешанных оксидов в качестве каталитических систем процесса гидротермального воздействия на высокомолекулярные углеводороды. Эксперимент по каталитическому превращению углеводородов сверхвязкой нефти в гидротермальной системе проводили в реакторе автоклавного типа при давлении 15 МПа и температуре 350 °С.

Методами хроматографии, ИК-спектроскопии, группового и элементного анализа, а также изучением реологических свойств была выявлена реакционная способность углеводородов нефти в метастабильной воде в присутствии Zn-Fe смешанных оксидов. Определена зависимость между текстурными, магнитными и каталитическими свойствами смешанных оксидов от соотношения катионов Zn^{2+}/Fe^{3+} при синтезе предшественников смешанных двойных гидроксидов. Проведено магнитное выделение отработанного катализатора из реакционной смеси и определена степень его извлечения.

Каталитическое превращение сверхвязкой нефти в гидротермальных условиях в присутствии Zn-Fe ведет к образованию легкокипящих фракций углеводородов, а также понижению вязкости по сравнению с исходной нефтью. Результаты исследования позволяют заключить, что Zn-Fe смешанные оксиды могут быть использованы в качестве каталитических систем гидротермального превращения углеводородов тяжелых нефтей.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-00315-20-01 (0674-2020-0005 Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии).

Литература

1. Hein, F. J. Geology of Bitumen and Heavy Oil: An Overview // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2017, №154. p. 551-563.
2. Kondoh, H., Y. Nakasaka, T. Kitaguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, and T. Masuda. Upgrading of Oil Sand Bitumen over an Iron Oxide Catalyst Using Sub- and Super-Critical Water // Fuel Processing Technology. 2016, №145. p. 96-101.
3. Kim, B. K., D. Y. Lee, G. H. Gwak, Y. S. Han, and J. M. Oh. Zn-Fe Mixed Metal Oxides from Metal Hydroxide Precursor: Effect of Calcination Temperature on Phase Evolution, Porosity, and Catalytic Acidity // Journal of Solid State Chemistry. 2019, №269. p. 454-458.





Электрофлотация как метод окисления и извлечения ионов железа (II) из технологического раствора хлорида кальция

Инишаква К.А., Бродский В.А.

Аспирант, 4 курс

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

E-mail: inshakova@muctr.ru

Хлорид кальция получают растворением карбонатной породы в соляной кислоте. В зависимости от состава карбонатной породы в ней присутствуют примеси оксидов магния, алюминия и железа (II) и железа (III), которые при взаимодействии с соляной кислотой образуют хлориды железа, алюминия и магния [1]. Основными загрязняющими продуктами является хлорид железа (II) и хлорид железа (III). Для их извлечения необходимо корректировать pH раствора. Установлено, что для осаждения гидроксида Fe^{3+} и дальнейшего его извлечения методом электрофлотации оптимальное значение pH среды 6,5 - 7 [2]. Задача работы заключалась в определении оптимальных условий проведения электрофлотации как метода окисления ионов железа (II).

Электрофлотация как метод окисления применим к системе хлорида кальция, так как данный технологический раствор, содержит ионы хлора, которые в результате протекания анодной реакции преобразуются в молекулярный хлор, являющийся сильным окислителем. Условия эксперимента: концентрация $CaCl_2$ – 300 г/л, концентрация Fe^{2+} – 50 мг/л. Эксперимент проводился при объёмных плотностях тока (0,25 А/л, 0,5 А/л, 1 А/л) до установления постоянных значений pH и потенциала.

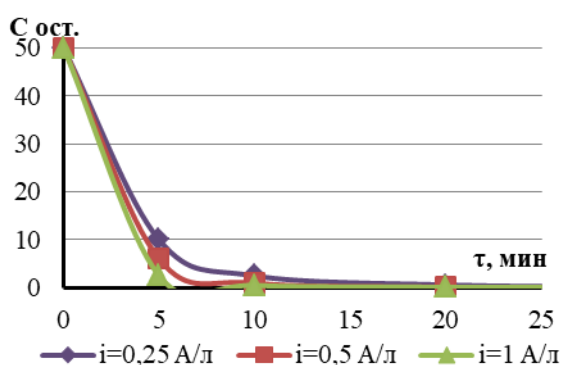


Рис. 1. Изменение концентрации Fe (II) от времени электрофлотации раствора $CaCl_2$

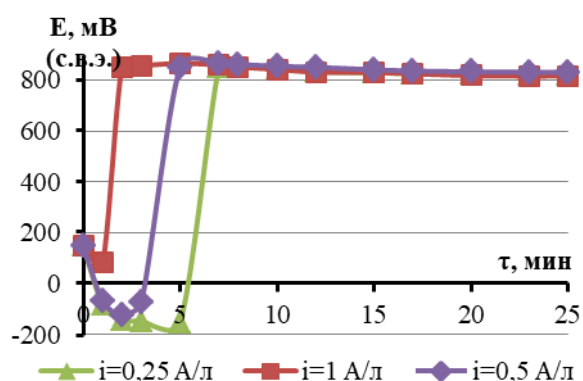


Рис. 2. Изменение потенциала от времени в процессе электрофлотации раствора $CaCl_2$

Установлено, что при большем значении плотности тока процесс окисления железа (II) идет с большей скоростью (рис. 1). К десятой минуте проведения электрофлотации при максимальной плотности тока 1 А/л всё железо (II) переходит в железо (III). Резкий скачок потенциала (рис. 2) происходит в результате выделения молекулярного хлора на аноде, который взаимодействует с ионами железа (II), окисляя его до железа (III). В итоге, значения pH и потенциала резко падают и возрастают до максимальных значений.

Литература

1. Патент РФ 2601332. Способ производства высокочистого раствора хлористого кальция С.Г. Меркушов, Н.Ф. Воробьев; Заявл. 20.02.2016 Бюл. №5. Опубл. 10.11.2016 Бюл. №31.
2. Инишаква К.А., Бродский В.А. Электрофлотационное извлечение гидроксида железа (III) из концентрированного раствора хлорида кальция // Материалы XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019", секция «Химия». – М. Издательство «Перо», 2019. – 70 Мб. [Электронное издание].- С. 358





Способ квалифицированной очистки кубовых остатков производства полиизопрена.
Итахунов Р.Н.

Студент, 2 курс магистратуры

*Тольяттинский государственный университет, институт химии и энергетики,
Тольятти, Россия*

E-mail: itachunovradik@gmail.com

Предлагается способ квалификационной очистки отходов производства изопрена. Способ заключается в олигомеризации непредельных соединений в присутствии гетерогенного катализатора. Показано изменение содержания непредельных соединений при использовании различных катализаторов, а также различная активность катализаторов к данному процессу.

В работе использовался кубовый остаток стадии ректификации возвратного растворителя производства полиизопренового каучука. Кубовый остаток представляет собой темную непрозрачную жидкость, содержащую до 20 % масс. толуола, до 10 % масс. других ароматических углеводородов, до 30 % димеров и тримеров изопрена, а также углеводороды C₈ и выше.

В основу способа очистки растворителей положен процесс олигомеризации непредельных соединений. Олигомеризацией принято называть реакцию ограниченной полимеризации [1]. Из различных известных кислотных катализаторов олигомеризации олефинов в промышленных процессах наибольшее применение нашли фосфорнокислотные катализаторы, в том числе фосфорная кислота без носителя.

Были опробованы различные катализаторы для проведения процесса олигомеризации. Наибольшую активность проявили сульфокатионит КУ-2-23-ФПП и ионообменная смола Tulsion.

Процесс проводился в реакторе при постоянном перемешивании и нагреве реакционной смеси в интервале от 60°C до 80°C. Содержание непредельных соединений определяли методом йодометрии, и оно составило 12 г на 100 г исходного образца [2]. Во всех проведенных опытах происходило визуально заметное изменение – реакционная масса становилась более светлой и прозрачной. Анализ кинематической вязкости продуктов реакции с помощью капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2 с внутренним диаметром капилляра 0,99 мм при температуре 20 °С в обоих случаях показал снижение вязкости (таблица 1). Из растворов была выделена полимерная крошка.

Таблица 1. Изменение кинематической вязкости образцов после обработки в присутствии различных катализаторов

Образец	Исходная фракция	Продукт после Tulsion	Продукт после КУ-2-23-ФПП
Кинематическая вязкость, сСт	6,0	4,7	5,39

Конверсия процесса, определенная по изменению содержания непредельных соединений в реакционной массе, на катализаторе Tulsion составила 68 %, на катализаторе КУ-2-23-ФПП – 73 %. Оптимальная загрузка катализатора в обоих случаях составила не более 5 % от загрузки сырья. Полученные результаты свидетельствуют об успешном использовании катионитных катализаторов для процесса очистки кубов производства.

Литература

1. Багдасаров, Л. Н. Популярная нефтепереработка : [о перераб. нефти – доступно и без сложностей] / Авт. коллектив РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина под рук. Л. Н. Багдасарова. – М. : РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2017. – 111 с.
2. ГОСТ 2070-82. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов (с изменениями N 1, 2) – М.: Стандартинформ, 2006.



**Электроосаждение поли-3,4-этилендиокситиофена в смесях сульфокислотных полиэлектролитов и его сенсорные свойства****Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А. А***Младший научный сотрудник**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия**E-mail: kabanovavar@gmail.com*

Целью работы являлось установление влияния структуры и формы (кислота или соль) сульфокислотных полиэлектролитов (ПЭ) и их смеси на ход электрохимической полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в их присутствии и сенсорных свойств полученных пленок по отношению к аммиаку.

В качестве ПЭ были использованы гибкоцепная поликислота (поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая кислота), жесткоцепная поликислота (поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)-дифенилентерефталамид) и их смесь 1:1, а так же их Na⁺ соли.

Электрохимический синтез поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) осуществлялся в гальваностатическом режиме. Изучены особенности электрополимеризации ЭДОТ в присутствии гибкоцепного и жесткоцепного ПЭ и их смеси методом спектроскопии в видимой и ближней ИК-областях. Полученные пленки исследовали методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях, а также атомно-силовой микроскопии. Выявлено влияние жесткости цепи и формы ПЭ на спектроскопические свойства комплексов ПЭДОТ.

Установлено, что характер синтеза ПЭДОТ в присутствии ПЭ, а также его свойства зависят от структуры ПЭ и природы их противоиона. В случае солевых форм ПЭ и их смеси, гибкость полимерных молекул не оказывает существенного влияния на характер синтеза, структуру и спектроскопические свойства ПЭДОТ. Напротив, при использовании кислотных форм ПЭ и их смеси, четко прослеживается влияние гибкости цепи ПЭ и природы противоиона ПЭ.

Полученные пленки ПЭДОТ были протестированы в качестве рабочих слоев для оптических сенсоров на аммиак. Выявлено, что структура и форма (кислота или соль) ПЭ оказывает влияние на чувствительность и время отклика сенсоров. Для пленок, полученных в присутствии кислотных форм ПЭ, характерна более высокая чувствительность, чем в случае пленок, полученных в присутствии ПЭ в солевой форме. Наиболее высокая чувствительность и меньшее время отклика наблюдаются для комплекса ПЭДОТ со смесью ПАМПСК-тере-ПАСК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №19-29-08048_mK).



Физико-химические свойства низкоплотных углеродных материалов на основе терморасширенного графита

Калашник А.В., Басов А.Н., Ионов С.Г.

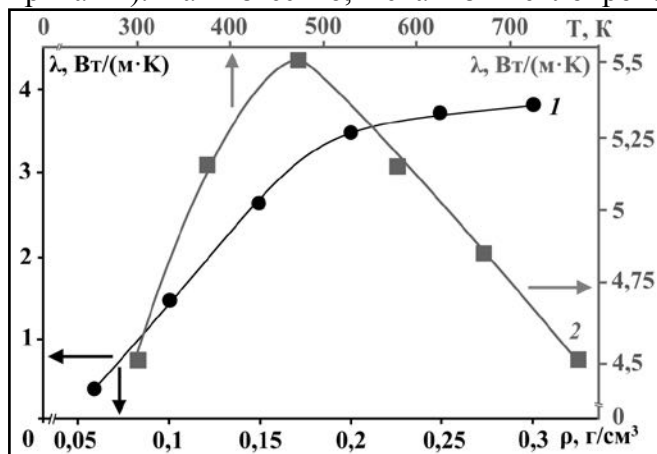
Сотрудник

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
e-mail: alexander.kalashnik@gmail.com

Предложена методика измерения прочностных свойств низкоплотных углеродных материалов (НУМ), которая позволила впервые определить прочностные характеристики НУМ вне исследованного ранее [1,2] интервала плотностей 0,2-0,6 г/см³.

Установлено, что в исследованном интервале зависимость прочности на разрыв (σ) от плотности (ρ) имеет линейный характер и описывается уравнением: $\sigma = k \cdot \rho + b$, где $k = 1,44$ МПа·см³/г, $b = -0,21$ МПа. По начальным линейным участкам кривых растяжения были рассчитаны значения модуля упругости (E). Модуль упругости в данном интервале плотностей линейно возрастает с увеличением плотности, уравнение прямой имеет вид: $E = k \cdot \rho + b$, где $k = 4,42$ ГПа·см³/г, $b = -0,58$ ГПа. Исследованы упругие свойства НУМ при давлениях 5; 7,5; 10; 20; 25 и 35 МПа от плотности образцов (0,24-0,6 г/см³). Сжимаемость НУМ падает с увеличением плотности материала, что связано с уменьшением его пористости. Восстанавливаемость возрастает, что объясняется сближением частиц графита и постепенным уменьшением свободного объема между ними. При увеличении нагрузки с 5 до 35 МПа сжимаемость образцов одной и той же исходной плотности увеличивается, а восстанавливаемость уменьшается. С увеличением плотности упругость падает, так как уменьшается пористость материала.

Для образцов термохимически прессованного графита была получена зависимость теплопроводности (λ) от плотности (ρ) в интервале плотностей 0,05-0,3 г/см³ (Рис. 1, кривая 1). Как известно, механизм теплопроводности графитовых материалов является преимущественно фононным, поэтому вкладом электронной составляющей в теплопроводность можно пренебречь.



Рассеяние фононов в графитовых материалах происходит на многочисленных структурных неоднородностях и границах кристаллитов графита в образце.

Рисунок 1. Зависимости коэффициента теплопроводности λ ТРГ, полученного методом термохимического прессования 1) от плотности ρ ; 2) от температуры T для образца плотностью 0,2 г/см³.

Для образцов термохимически прессованного графита плотностью 0,2 г/см³ получены зависимости $\lambda(T)$ (Рис. 1, кривая 2). Воспользуемся выражением для коэффициента теплопроводности λ , полученным в кинетической теории газов, предполагая, что вместо движения молекул имеет место движение фононов:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \cdot \langle v \rangle \cdot \langle l \rangle = \frac{1}{3} C_v \cdot \langle v \rangle^2 \cdot \tau,$$

где C_v - теплоёмкость единицы объёма кристалла, связанная с колебаниями решётки, $\langle v \rangle$ - средняя скорость фононов, $\langle l \rangle$ - средняя длина свободного пробега фононов, τ - эффективное время релаксации. До 470 К рост теплоемкости с температурой вносит более весомый вклад, чем уменьшение длины свободного пробега фононов вследствие фонон-фононных столкновений, поэтому λ растет, а после 470 К основным фактором становится уменьшение длины свободного пробега фононов, поэтому λ уменьшается.

1. Dowell M.B., Howard R.A. Tensile and compressive properties of flexible graphite foils. // Carbon. 1986. V.24. N.3. P.311–323.

2. Leng Y., Gu J., Cao W., Zhang T. Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexible graphite. // Carbon. 1998. V. 36. P. 875 – 881.

**Повышение окислительной способности низкоплотных углеродных материалов****Калашник Н.А.***Сотрудник, инженер I категории**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: natali.koshina@gmail.com*

Большой интерес для промышленного применения представляет графитовая фольга (ГФ), превосходящая обыкновенную промышленную по различным показателям, таким как прочность, термостойкость и др. В литературе приводятся данные по модификации ГФ антипиреновыми добавками, которые увеличивают не только окислительную стойкость графитовой фольги, но еще и её прочностные характеристики [1]. А получение графитовой фольги со свойствами, превосходящими свойства промышленных образцов, при этом используя вторичное сырьё еще более привлекательно.

Низкоплотные углеродные материалы (НУМ), из которых можно изготавливать графитовые фольги холодной прокаткой без связующего, получали в несколько стадий: дробленную ГФ пропитывали в водном растворе карбамида $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ с добавлением или фосфорной, или борной кислоты, основную часть жидкости отфильтровывали и твердый остаток подвергали термической деструкции при 900°C в муфельной печи в статическом режиме. Определены оптимальные концентрации и времена пропитки, при которых конечный НУМ имеет наименьшую насыпную плотность: 3,6 г/л и 4,8 г/л для низкоплотных углеродных материалов, полученных термодеструкцией фольги обработанной 35% водным раствором карбамида с добавлением H_3PO_4 (5%) и 35% водным раствором карбамида с добавлением H_3BO_3 (2%) соответственно, что сопоставимо с насыпной плотностью классического терморасширенного графита, полученного из гидролизованых интеркалированных соединений графита с серной и азотной кислотой 2-3 ступени.

С помощью термогравиметрического анализа на синхронном термоанализаторе *NETZSCH STA 449C Jupiter* исследованы процессы окисления полученных образцов при скоростях нагрева 5, 10, 15 К/мин. С точки зрения формальной кинетики показано, что реакции окисления на воздухе соответствуют механизму самоускоряющейся реакции окисления C_nB , скорость которой выражается следующей формулой:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot \alpha)$$

Рассчитаны аррениусовские параметры, порядки реакций, а также экспериментально определены температуры начала окисления. Показано, что температура начала окисления в случае образца с борной кислотой увеличивается на 85К, а с фосфорной кислотой – на 145К по сравнению с образцом исходной графитовой фольги.

Образец	E_a , КДж/моль	$\log A$	Константа автокатализа, K_{cat}	Порядок реакции, n
ГФ $[(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_3\text{BO}_3]$	$201,5 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,2$	$0,95 \pm 0,06$
ГФ $[(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_3\text{PO}_4]$	$217,5 \pm 0,9$	$6,7 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,4$	$1,09 \pm 0,09$

Модельные изотермические кривые на основе уравнений, описывающих процессы окисления, позволяют прогнозировать, как долго может использоваться материал при повышенных температурах.

Литература

1. Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G. Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation // *New carbon materials*. 2012. V. 27. № 1. P. 12-18.





Гальваностатическое окисление тонких пленок высокоориентированного пиролитического графита в концентрированной азотной кислоте

Камаев А.О.

сотрудник

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

E-mail: kamaevalexey@gmail.com

На сегодняшний день большое внимание уделяется такому типу соединений графита как оксид графита (ГО), двумерная структура которого, а также наличие различных функциональных групп, обусловили его применение во многих областях. Описаны возможности использования этого материала в электрохимических источниках тока [1], производстве теплопроводящих материалов [2]. Одним из перспективных методов получения ГО является электрохимическое окисление графита в растворах неорганических кислот. В литературе показано, что в смеси азотной и серной кислот возможно получение чистого ГО из природного графита [3], а при использовании в качестве электродного материала высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), возможно образование фазы оксида графита [4]. Поскольку в работах с ВОПГ были использованы достаточно массивные образцы (10-20 мг), их окисление могло происходить не полностью. В настоящей работе было предложено использовать тонкие пленки пиролитического графита в качестве электродного материала и исследовать влияние количества пропущенного электричества на получаемый продукт.

Синтез проводили в трехэлектродной ячейке с каломельным электродом сравнения в концентрированной азотной кислоте. В качестве рабочего электрода выступала тонкая пленка ВОПГ толщиной 17 мкм, вспомогательным электродом выступала платина. Количество пропущенного электричества варьировалось от 100 до 7000 Кл/г. Образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), инфракрасной спектроскопии (ИК), а также спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Было показано, что образование фазы оксида графита происходит уже после пропускания 2000 Кл/г. С увеличением количества электричества происходит утолщение рабочего электрода и уменьшение концентрации фазы исходного графита. При пропускании 7000 Кл/г реакция останавливается, а фаза оксида графита является единственной. Методом ДСК было показано, что температура разложения полученного вещества составляет около 230°C. В ИК спектрах присутствуют полосы, отвечающие колебаниям гидроксильных, карбоксильных, эпоксидных и карбонильных групп, а в спектре КР присутствуют сильные D-полосы, соответствующие sp^3 -гибридизованному углероду.

Таким образом, в ходе работы был показан способ получения чистого оксида графита из ВОПГ методом электрохимического окисления в концентрированной азотной кислоте, а также установлена зависимость состава получаемого продукта от количества пропущенного электричества.

Литература

1. Hong X., Weidong Y., Wang A., Chung D. L. Graphite oxide paper as a polarizable electrical conductor in the through-thickness direction. // Carbon. 2016. V. 109. P. 874–888.
2. Lee D. W., Los Santos V L. De., Cole J. M., and Barnes C. H. W. The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups. // The Journal of Physical Chemistry. 2010. V. 114. P. 5723–5728.
3. Gurzeda B., Krawczyk P. Potential oscillations affected by the electrochemical overoxidation of graphite in aqueous nitric acid. // Electrochimica Acta. 2018. V. 267. P. 102.
4. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E. Spontaneous and Electrochemical Intercalation of HNO_3 into Graphite. // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals // 2000. V. 340. P. 137-142.





**Разработка оксидных материалов на основе MgO
для окислительно-восстановительных процессов
Карнаухов Т. М.^{1,2}, Веселов Г. Б.^{1,2}, Ведягин А. А.¹**

Аспирант 3 года

¹*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия*

E-mail: timofey941@yandex.ru

Важной частью многих современных катализаторов и сорбентов является носитель. Носитель, с одной стороны, способен повысить термическую и химическую стабильность активного компонента, а с другой - выступать в роли модифицирующего реагента, влияя на активность и селективность катализатора или сорбента в целом.

Примером наиболее перспективных носителей служит оксид магния. Тугоплавкий MgO практически не подвержен спеканию вплоть до высоких температур ($T_{\text{Таммана}} = 1401 \text{ }^\circ\text{C}$), что способствует сохранению размера частиц активного компонента катализатора или сорбента в ходе его эксплуатации.

Для приготовления такого рода материалов особо привлекательным является золь-гель метод. Получаемый оксид магния обладает развитой поверхностью и оптимальной системой мезопор. Метод позволяет гибко контролировать распределение активного компонента в матрице носителя путем варьирования стадии и способа введения предшественника активного компонента. Склонность оксида магния к сильному взаимодействию со многими оксидами переходных металлов также может быть использована для направленного формирования определенного текстурного, фазового и электронного состояния активного компонента [1].

В рамках представленной работы были успешно синтезированы золь-гель методом двух- и трехкомпонентные оксидные системы состава $\text{MO}_x\text{-MgO}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ni+Mo}$) [2-5]. Для изучения физико-химических свойств образцов были применены такие методы, как БЭТ, БДХ, РЭМ, ПЭМ, РФА, ЭСДО, ЯГР и ТПВ. Показано, что все материалы представляют собой слоистые мезопористые агрегаты с равномерным распределением MO_x . В каждой из оксидных систем наблюдается сильное взаимодействие между компонентами с образованием смешанных фаз – химических соединений и твердых растворов. Окончательное формирование фазового состояния активного компонента происходит в ходе первого цикла восстановления в токе водорода с последующим реокислением, после чего система показывает воспроизводимое окислительно-восстановительное поведение. Таким образом, можно утверждать, что матрица оксида магния способствует формированию высокоактивных и устойчивых к спеканию оксидных материалов, которые могут найти применение в промышленно-важных окислительных и восстановительных процессах.

Литература

1. Vedyagin, A. A. et al. Sol-gel synthesis and characterization of two-component systems based on MgO // J Sol-Gel Sci Technol. 2017, №82. p. 611-619.
2. Karnaukhov, T. M. et al. Study on reduction behavior of two-component Fe-Mg-O oxide system prepared via a sol-gel technique // Int J Hydr En. 2017, № 42. p. 30543-30549.
3. Vedyagin, A. A. et al. Synthesis of binary Co-Mg-O oxyde system and study of its behavior in reduction/oxydation cycling // Int J Hydr En. 2019, № 44. p. 20690-20699.
4. Karnaukhov, T. M. et al. Sol-gel synthesis and characterization of the binary Ni-Mg-O oxide system // J Sol-Gel Sci Technol. 2019, № 92. p. 208-214.
5. Veselov, G. B. et al. Sol-Gel-Prepared Ni-Mo-Mg-O System for catalytic transformation of chlorinated organic wastes into nanostructured carbon // Materials. 2020, № 13. p. 4404.





О стойкости к окислению графитовой фольги с разной внутренней удельной поверхностью

Кириленко Н.Ю., Юрков А.Л., Малахо А.П.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: kirilenko.nikita@mail.ru

Графитовая фольга – это пористый материал с большой внутренней удельной поверхностью. На поверхности углеродных слоев присутствуют поверхностные группы, которые, вероятно, могут оказывать влияние на стойкость материала к окислению. Существует литература о существовании поверхностных групп (-COOH, -CHO, -OH, -C(O)-O-, -C(O)-) на поверхности углеродных материалов.

Вероятно, при термообработке в вакууме при температурах 800-1500°C кислородсодержащие поверхностные группы частично или полностью удаляются. В ИК-спектрах исчезает полоса поглощения при 1000 см⁻¹, которую можно отнести к C-O связи спиртовой группы.

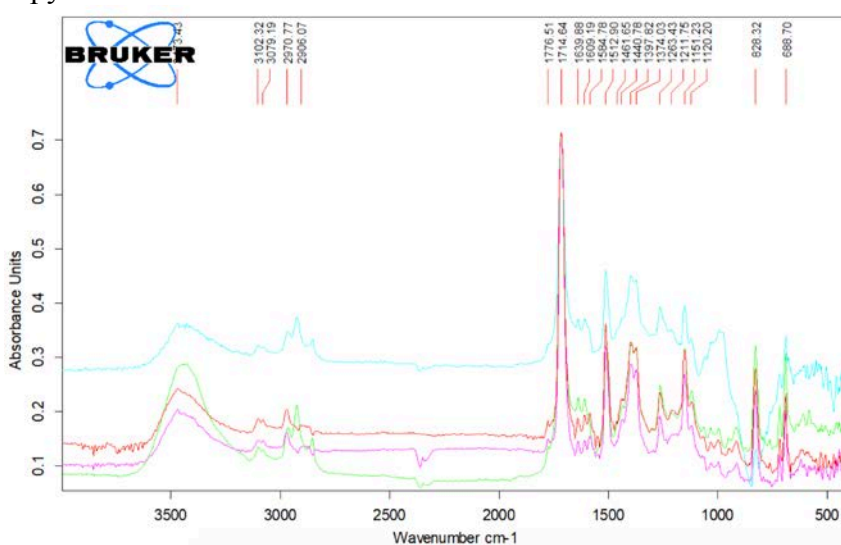


Рис. 1. ИК- спектры поглощения графитовой фольги без термообработки в вакууме (розовая, красная и зеленая линии) и термообработанной в вакууме при 1500°C (голубая линия).

Можно предположить, что поверхностные группы существенным образом влияют на окисляемость графитовой фольги, поскольку скорость окисления при 750°C снижается более чем в два раза (Рис.2). Вероятно, основной вклад в окисляемость графитовой фольги поверхностные кислородсодержащие группы вносят на стадии сорбции реагентов и на стадии десорбции продуктов реакции.

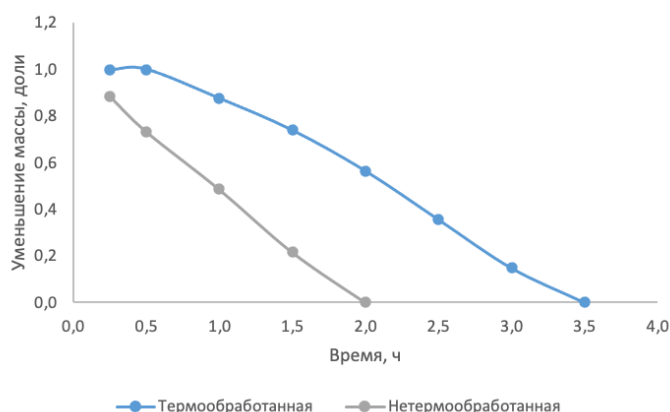


Рис. 2. Зависимость потери массы графитовой фольги (термообработанной и нетермообработанной в вакууме) при 750°C.





Исследование различных подходов к синтезу цеолитных мембран типа GIS/SOD/Al₂O₃ и SOD/GIS/Al₂O₃

Колобкова А.Е., Клягина К.С., Борисова Т.Н., Гордина Н.Е.

Студент, 1 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет, неорганическая химия и технология, Иваново, Россия

E-mail: nastyakolobkova@yandex.ru

Синтетические цеолиты используются в широком спектре отраслей промышленности (например, в разделении газообразных и жидких соединений из-за их высокой ионообменной способности, в том числе и в процессах короткоциклового адсорбции).

Селективность мембран основана на различиях в физических или химических свойствах компонентов смеси. Среди факторов, влияющих на адсорбционную активность цеолитов по азоту (водороду, гелию), в первую очередь, следует назвать количество катионов в цеолите и их доступность для молекул адсорбата [1]. Интерес к цеолиту NaP (семейство цеолитов GIS) объясняется наличием в его кристаллическом каркасе пересекающихся каналов с размерами 0,31×0,44 нм и 0,26×0,49 нм [2].

В качестве исходного сырья для синтеза мембран на основе цеолита типа GIS в работе использовались метасиликат натрия, оксиды алюминия и кремния, гидроксид натрия. Носитель изготовлялся из α-Al₂O₃ методом прессования. Для кристаллизации цеолитного слоя применяли гидротермальную обработку в растворе гидроксида натрия. Синтезированные двухслойные наноструктурированные цеолитные мембраны тестировались на адсорбцию азота и аргона.

Для изучения гетерогенных процессов использовались рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, синхронный термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота по БЭТ, свойства поверхности синтезированных материалов определяли методами термопрограммируемого анализа, фотокolorиметрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, другие методы исследований. Для характеристики функциональных свойств синтезированных мембран применялась газовая хроматография.

Установлено, что для получения различных комбинаций мембран типа GIS и SOD на подложке Al₂O₃ необходимо подложку погружать в смесь исходных ингредиентов 2Na₂SiO₃·5H₂O: Al₂O₃: 2SiO₂·H₂O с соотношением Si:Al=2 (предварительно подвергнутую ультразвуковой обработке с частотой 22 кГц). В следствие чего на поверхности подложки образуются кристаллические фазы α- и β-Na₂Si₂O₅, являющиеся прекурсорами для формирования только цеолита GIS в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/л. Тогда как гидротермальную кристаллизацию в растворе щелочи с концентрацией 6 моль/л приводит к образованию SOD. Именно комбинирование стадий гидротермальной обработки в растворах с концентрацией NaOH 2 или 6 моль/л и позволяет получать различные типы комбинированных мембран. Значения равновесной адсорбции при 25°C и 0,1МПа для мембран GIS/SOD/Al₂O₃ и SOD/GIS/Al₂O₃ составляют: по азоту – 12.5 и 7.0; по аргону – 6.5 и 5.1, соответственно.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

1. Tyagi B. Separation of oxygen and nitrogen from air by molecular sieve adsorbents / B. Tyagi, C.D. Chuclasama, R. V. Jasra // J. Indian Chem. Soc. – 2001. – V. 78. – P. 551–563.
2. Hansen S., Håkansson U., Landa-Canovas A.R., Falth L. On the crystal chemistry of NaP zeolites // Zeolites. 1993. Vol. 13, N 4. P. 276–280.





Влияние гранулометрического состава природного графита и способа синтеза на пористую структуру терморасширенного графита

Кравцов А.В.¹, Булыгина А.И.¹, Солопов А.Б.²

Аспирант 3 з/о

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*ИНХС РАН имени А.В. Топчиева, Москва, Россия*

E-mail: kravtsov_1995@mail.ru

Окисленный и терморасширенный графит (ТРГ) на основе природного чешуйчатого графита является сырьём для получения целого ряда материалов, таких как уплотнительные материалы, огнезащитные покрытия, адсорбенты, тепловые панели и др. Свойства данных материалов (теплопроводность, газопроницаемость, сорбционная ёмкость) оказываются в прямой зависимости от параметров пористой структуры ТРГ [1].

В литературе имеется ряд исследований, касающихся данной темы. Но эти результаты являются разрозненными. Например, свойства ТРГ из нитрата графита исследовались с применением графита одного месторождения, из бисульфата – другого месторождения; гранулометрический состав используемого графита также различается от работы к работе или же вовсе не указывается. Кроме того обработка результатов азотной порометрии осуществлялась главным образом методом Barrett-Joyner-Halenda (ВЖН), который предусматривает наличие только мезопор цилиндрической формы, что, очевидно, противоположно наличию исключительно щелевидных микро- и мезопор в ТРГ, что ставит под сомнение релевантность полученных результатов.

Таким образом, цель данной работы заключается в систематическом изучении зависимости параметров пористой структуры ТРГ от гранулометрического состава исходного графита, глубины его окисления и используемой окислительной системы.

В данной работе природный графит был разделён на три фракции по гранулометрическому составу. Далее были приготовлены интеркалированные соединения графита (ИСГ) различных ступеней химическим способом – нитрат и бисульфат графита. Затем полученные ИСГ были гидролизваны с образованием окисленного графита (ОГ), который в свою очередь был подвергнут термическому удару при 900 °С. Таким образом был получен основной объект для изучения – терморасширенный графит.

В ходе работы мы исследовали влияние гранулометрического состава исходного графита, глубины окисления графитовой матрицы и окислительной системы на микро- и мезопористую структуру ТРГ методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. В частности, с помощью современного метода обработки изотерм адсорбции 2D-NLDFT, который учитывает, с одной стороны, щелевидную форму пор и, с другой стороны, влияние одновременного присутствия микро- и мезопор, получены распределения пор по размерам, значения удельного объёма пор и удельной поверхности.

Также мы проследили за изменением макропористой структуры ТРГ методом ртутной порометрии. Более того мы получили сотни микрофотографий сечений частиц ТРГ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), путём цифровой обработки которых были получены количественные характеристики макропористой структуры ТРГ.

Кроме того изучено влияние на выход и насыпную плотность ТРГ.

Таким образом, мы установили строгую корреляцию между параметрами пористой структуры ТРГ и гранулометрическим составом исходного графита, глубиной его окисления и используемой окислительной системой.

Литература

1. Chung D.D.L. A review of exfoliated graphite // Journal of Materials Science. 2016, V. 51. P. 554–568.





Получение пленок из коллоидного раствора наночастиц перовскита, их свойства и стабильность

Кривоги́на Е.В.¹, Сон А.Г.²

Младший научный сотрудник, аспирант

¹Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Москва, Россия

E-mail: ekaterina3141@mail.ru

В центре оптоэлектронных исследований находятся материалы со структурой перовскита AMX_3 ($A = Cs, CH_3NH_3, CH_3CH_2NH_3, (NH_2)_2CH$; $M = Sn, Pb$; $X = Cl, Br, I$). Особый интерес исследователей вызывают наночастицы перовскита (НЧ), которые обладают ярко выраженной люминесценцией [1]. Такие материалы используются в детекторах, диодах, лазерах и солнечных элементах [2]. Гибридные перовскиты на основе галогенида свинца привлекли внимание благодаря своим свойствам, подходящим для фотоэлектрических систем. Такими свойствами являются ширина запрещенной зоны, высокая подвижность носителей заряда и возможность прецизионной “регулировки” оптических свойств в зависимости от размера полученных наночастиц. Однако у таких материалов есть некоторые недостатки: деградация во влажной среде, под воздействием света и неустойчивость к перепадам температур из-за присутствия органического катиона в позиции А. Полностью неорганические перовскиты (позиция А занята ионом Cs^+) также подвержены деградации под воздействием освещения [2-3]. Одним из способов решения этой проблемы и улучшения свойств солнечных элементов является объединение различных слоев перовскита и стабилизация слоев наночастиц перовскита (НЧ) другими материалами и методами.

В данной работе был разработан модифицированный метод синтеза НЧ гибридного перовскита составов $CsPbBr_3$ и $CsPbI_3$ при комнатной температуре; размеры получаемых НЧ могут варьироваться в пределах 20-200 нм в зависимости от условий синтеза. Оптические свойства наночастиц и пленок контролировались фотolumинесценцией и оптическим поглощением. Структура НЧ перовскита была определена методом дифракции электронов. Морфология пленок НЧ была получена с помощью сканирующего электронного микроскопа. Экспериментально установлено, что при синтезе НЧ размером 200 нм мы получаем слоистую структуру, а НЧ размером 20 нм - кубическую форму [4]. Определено, что люминесцентные свойства НЧ, их форма и размеры, зависят от условий синтеза. Пленки НЧ были получены на подложках различных составов: кремний, оптическое стекло, стекло с проводящим покрытием FTO и стекло, покрытое объемным слоем перовскита ($MAPbI_3$). Пленки наносились методами капельного покрытия и центрифугирования. Было показано значительное уменьшение интенсивности фотolumинесценции (ФЛ) после воздействия имитатора солнечного света на пленки НЧ, при воздействии солнечного света в течение 1 часа пленки полностью разрушаются. При многократном облучении пленок наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ. По зависимостям интенсивности ФЛ, полученным при многократном облучении пленок, были выбраны наиболее оптимальные подложки и слои, подверженные меньшей деградации при облучении, так как в зависимости от состава подложки наблюдаются различные механизмы деградации. Это объясняется различным сродством активного слоя к материалу подложек, а также их смачиваемостью и шероховатостью. Само же явление деградации пленок НЧ под воздействием освещения может быть объяснено различными механизмами ионного массопереноса.

[1] Y. Tong et al., *Angew. Chem. Int.*, **55**, 1-7, 2016,

[2] P. Rudd et al., *Trends in Chemistry*, **Vol. 1, No. 4**, 394-409, 2019,

[3] S. Yang et al., *Science*, **365**, 473-478, 2019,

[4] A. G. Son et al., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **64 (12)**, 1587-1591, 2019

Благодарности: Работа поддержана Российским научным фондом №18-13-00409





Сорбционные свойства терморасширенного графита: влияние условий получения и модификации кремнийорганическими соединениями

Лаврин М.А.

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: max.lavrin@yandex.ru

В современном мире для обеспечения человечества энергоресурсами разрабатываются всё новые и новые месторождения нефти, а также интенсивно эксплуатируются старые. При морской добыче и транспортировке нефти и нефтепродуктов всегда возникают риски разливов и утечек, что, в свою очередь, может привести к экологической катастрофе. В связи с этим остро стоит проблема создания эффективных сорбентов жидких углеводородов с водной поверхности. На роль такого сорбента подходит терморасширенный графит (ТРГ) [1]. Терморасширенный графит – это материал, получаемый из графита в три стадии [2]: интеркалирование графита, гидролиз интеркалированных соединений графита с образованием окисленного графита и его последующее терморасширение. ТРГ обладает высокой удельной площадью поверхности и пористостью, что обеспечивает его большую сорбционную ёмкость. Известно, что непрессованный терморасширенный графит обладает максимальной сорбционной ёмкостью по отношению к жидким углеводородам на уровне 70 г/г [1]. Однако сорбционные свойства ТРГ ещё не исследовались в зависимости от условий его получения. Таким образом, *целью настоящей работы* стало исследование влияния условий получения и модификации ТРГ на его сорбционные свойства.

В ходе работы были получены интеркалированные соединения (ИСГ) - бисульфат графита I-IV ступеней. Ступень – это количество слоёв графита между двумя ближайшими слоями интеркалята. Затем был произведён их гидролиз для получения окисленного графита. Образцы окисленного графита были подвергнуты термическому удару при различных температурах (600 – 1000 °С). Были исследованы сорбционные свойства различных видов терморасширенного графита, спрессованного в низкоплотные таблетки ($\rho = 0,03 \text{ г/см}^3$). Сорбционные свойства ТРГ исследовались по отношению к воде, октану и изопропиловому спирту. Получена зависимость сорбционной ёмкости терморасширенного графита для воды, октана и изопропанола от температуры вспенивания окисленного графита и номера ступени исходного ИСГ. Показано, что сорбционная ёмкость терморасширенного графита по октану растёт при повышении температуры термообработки. Сорбционная ёмкость спрессованных образцов терморасширенного графита, полученных при 1000°С, превышает 22 г/г по отношению к октану. В то же время количество сорбируемой воды при повышении температуры термообработки снижается.

В рамках данного исследования сорбционные свойства полученных образцов ТРГ были модифицированы кремнийорганическими соединениями. Модификация проводилась при помощи тетраэтоксисилана и метилфенилдихлорсилана. Показано сокращение сорбционной ёмкости по отношению к воде для модифицированных образцов ТРГ вплоть до 0 г/г, а также увеличение сорбционной ёмкости по октану в 1,5 раза для некоторых образцов. Была исследована термостойкость новых сорбентов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0)

Литература

- 1) Toyoda M., Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. // Spill Science and Technology Bulletin. 2003. V. 8. N 5-6. P. 467-474.
- 2) Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A., Vlasov I.I., Zhang L., Verbeeck J., Avdeev V.V., Tendeloo G.V. Graphite structural transformations during intercalation by HNO_3 and exfoliation. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1858-1865.





Термоокислительная стабильность материалов на основе фталонитрилов

Лобанова М.С., Булгаков Б.А.

Аспирант 2 года обучения

Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

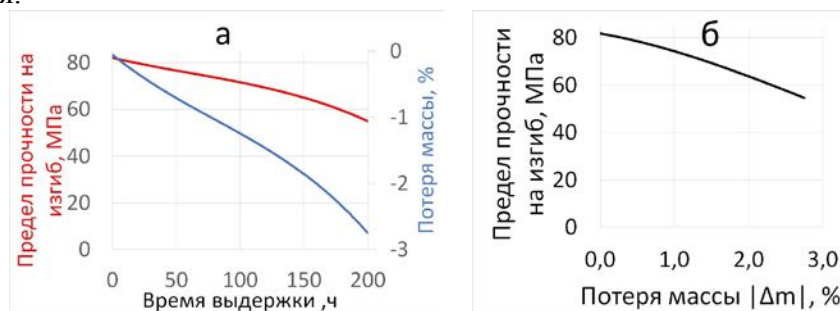
E-mail: lobanovams8@gmail.com

Материалы на основе фталонитрилов можно отнести к классу материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Для обеспечения их безопасного практического применения важным этапом при разработке является определение их термоокислительной стабильности [1].

Цель данной работы заключается в изучении термического окисления легкоплавких фталонитрильных связующих, на основе которых были впервые получены полимерные композиционные материалы высокоэффективными инъекционными методами [2].

Объектами данного исследования являются фталонитрильные связующие трех составов. Постотверждение изучаемых материалов проводили при трех температурах – 330°C, 350°C, 375°C. Исследование термоокислительного разложения изготовленных реактопластов проводили в изотермических условиях. Для этого образцы, постотвержденные при 330°C, выдерживали при температурах 280°C, 300°C и 330°C, а образцы, постотвержденные при 350°C и 375°C, – при температурах 300°C, 330°C и 350°C. Влияние термоокислительного разложения оценивали по изменению массы образцов (Δm), предела прочности на изгиб, температуры стеклования, определяемой динамо-механическим методом, и по фотографиям ПЭМ.

По результатам проведенного исследования построены кривые зависимости изменения вышеуказанных параметров от времени выдержки (Рисунок 1а). На основе полученных кривых, установлено, что значительное уменьшение механической прочности на изгиб характерно для образцов с $\Delta m \approx 2\%$ (Рисунок 1б). В соответствии с полученными данными были спрогнозированы сроки службы материалов при каждой из изучаемых температур. Также было установлено, что при длительной выдержке (до 200 ч) образцов изучаемых материалов на основе фталонитрилов возрастает температура стеклования.



а – зависимости потери массы и предела прочности на изгиб от времени выдержки;

б – зависимость предела прочности на изгиб от потери массы

Рисунок 1 – Изменение массы и механических характеристик фталонитрильного связующего, постотвержденного при 330°C и выдержанного при 300°C

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Литература

1. Ray S., Cooney R.P. Thermal degradation of polymer and polymer composites // Handbook of Environmental Degradation Of Materials: Third Edition. Third Edit. Elsevier Inc., 2018. 185–206 p.
2. Тимошкин И.А. et al. Термостойкие углепластики с матрицами на основе сополимера бис-фталонитрилов и бис-бензонитрила // Высокомолекулярные соединения С. 2020. Vol. 62, № 2. P. 174–185.



**Модификация графитовой фольги для ее использования в качестве токосъемных пластин проточных редокс-батарей****Локтионов П. А.^{1,2}, Карташова Н. В.^{1,3}, Усенко А. А.^{2,4}, Рубан Е. А.^{2,4}, Терентьев А. В.⁴***Аспирант, 2 курс*¹ *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*² *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*³ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*⁴ *ООО «Инэнерджи», Москва, Россия**e-mail: paul.loktionov@gmail.com*

В связи с ростом доли альтернативной энергетики и распространением технологий распределенных энергосетей всё более востребованными в последние годы становятся различные высокоэффективные устройства для долгосрочного хранения электроэнергии. Среди электрохимических устройств накопления, хранения и вторичного производства электроэнергии наиболее перспективными считаются проточные редокс-батареи (ПРБ), главными особенностями которых являются независимое масштабирование объема энергозапаса и мощности разряда. Одним из ключевых элементов источников тока на основе ПРБ являются токосъемные пластины. На данный момент для коммерчески реализуемых ПРБ такие пластины изготавливают из графита и графит-полимерных композитов. Несмотря на достоинства таких материалов, их использование сопряжено с рядом трудностей, связанных со сложностью механической обработки хрупких графитовых материалов и их высокой стоимостью. В этой связи ведутся поиски новых доступных материалов, обладающих высокой электрической проводимостью, химической и электрохимической стабильностью.

Ранее была предложена новая концепция ячейки мембранно-электродного блока ПРБ, отличающаяся от традиционных ячеек тем, что графитовые токосъемные пластины с проточными каналами в ней заменены на серию листов из гибкой графитовой фольги (ГФ) с отверстиями для распределения растворов электролитов [1]. Было показано, что токосъемные пластины из доступной и легкой в обработке ГФ пригодны для использования в ПРБ. Однако, у такого материала есть недостаток – высокая пористость ГФ, которая может привести к потерям электролитов и деградации батареи.

В связи с обозначенной выше проблемой в данной работе были проведены исследования по модификации ГФ химически стойкими соединениями с целью снижения ее пористости и повышения электрохимической стабильности. Модификацию ГФ проводили путем пропитывания образцов в растворах фторопласта Ф-42 и смеси твердых парафинов П-2 с последующим прессованием при нагревании. Были получены кривые насыщения ГФ в средах для пропитывания, зависимости поверхностной и латеральной электрических проводимостей, а также результаты исследований по ускоренному электрохимическому старению образцов. На основании результатов проведенных исследований был сделан вывод о существенном повышении электрохимической стабильности ГФ при сохранении высоких значений электрической проводимости, что позволяет судить о возможности успешного применения таких материалов в качестве токосъемных пластин ПРБ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-79-00334.

Литература

1. Pichugov R. D., Konev D. V., Petrov M. M., Antipov A. E., Loktionov P. A., Abunaeva L. Z., Usenko A. A., Vorotyntsev M. A. Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries // Chempluschem. - 2020. - Vol. 85, no. 8. - P. 1919-1927



**Разработка и изучение новых высокоэффективных экологичных мембран на основе альгината натрия для первапорационной дегидратации****Лямин В.П., Дмитренко М.Е., Пенькова А.В.***Студент, 4 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9,**Санкт-Петербург, 199034, Россия**E-mail: lyamin.vlad.322@gmail.com*

В настоящее время одним из самых перспективных направлений исследований является разработка процессов устойчивого развития, к которым относятся мембранные процессы в связи с их экологичностью, низким энергопотреблением, экономической эффективностью и компактностью оборудования. Одним из наиболее активно развивающихся мембранных методов для разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ является первапорация. В отличие от традиционных методов разделения жидких смесей первапорация позволяет разделять азеотропные смеси, смеси изомеров, близкикопящих и термически неустойчивых веществ без применения промежуточных токсичных реагентов. В настоящее время данный метод нашел широкое применение для дегидратации растворителей. Быстрое развитие первапорации приводит к необходимости разработки новых экологичных материалов и создания высокоэффективных мембран на их основе с улучшенным комплексом свойств. Одним из наиболее эффективных способов решения данной задачи является применение объемной и поверхностной модификации к известным полимерам. В данной работе в качестве полимерной матрицы для последующей модификации был выбран водорастворимый биополимер альгинат натрия.

Цель данной работы - разработка новых экологичных и высокоэффективных мембран на основе альгината натрия для первапорационной дегидратации путем применения объемной (введение водорастворимых производных фуллерена в полимерную матрицу) и поверхностной (нанесение полиэлектролитных слоев ионным наслаиванием) модификаций. Структура разработанных композитов и мембран была изучена методами спектроскопии (ИК и ЯМР) и микроскопии (СЭМ и АСМ). Физико-химические свойства мембран оценивались термогравиметрическим анализом, измерением краевых углов и степени набухания. Транспортные свойства разработанных мембран были исследованы при первапорационном разделении смеси изопропиловый спирт – вода в широком концентрационном диапазоне. Было продемонстрировано, что одновременное применение объемной и поверхностной модификаций мембран на основе альгината натрия приводит к значительному улучшению транспортных свойств в процессе первапорации.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда [грант № 19-73-00105]. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Рентгенодифракционные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.





Определение оптимальных температурно-концентрационных диапазонов в системе фталонитрил-полиэфиримид

Малафеева Е.А., Семкин В.В., Шапагин А.В., Булгаков Б.А.

Магистрант 1 года обучения

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

E-mail: zhenya_malafeeva@mail.ru

Фталонитрилы – это класс высокотемпературных терморезистивных полимеров, являющихся на сегодняшний день наиболее перспективными для получения матриц в полимерных композиционных материалах с точки зрения тепло- и термостойкости. Однако одним из недостатков данных матриц является их низкая ударная прочность. Для решения этой проблемы был выбран способ введения во фталонитрильную матрицу термопластичной фазы. При ударах происходит растрескивание матрицы, которое ведет к расслоению композита, но при подходе трещины к термопластичной фазе ее рост останавливается.

Цель данной работы заключается в изучении процессов взаимодиффузии в системе фталонитрил-полиэфиримид для подбора оптимальных температурно-концентрационных диапазонов и получения взаимопроникающих структур в данной системе.

Объектами данного исследования являются фталонитрильный мономер и полиэфиримиды марок EXTEM, ULTEM, SILTEM.

Термостабильность и температуры фазовых переходов фталонитрила и полиэфиримидов определяли методами термогравиметрии (Netzsch TG209F1 Iris, Германия) и дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, Германия). Исследование растворимости компонентов проводили методом оптической лазерной интерферометрии (ОДА-2, ИФХЭ РАН, Россия) в диапазоне температур от 20 до 300 °С.

В ходе экспериментов были получены интерферограммы зон взаимодиффузии. По кинетическим зависимостям движения изоконцентрационных плоскостей рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии, построены их концентрационные и температурные зависимости. Установлено, что фталонитрил при температурах выше 200 °С неограниченно совместим с полиэфиримидом SILTEM и частично совместим с EXTEM и ULTEM. Однако при этом наблюдается диффузия термопласта во фталонитрил, а растворимость фталонитрила в полиэфиримиде отсутствует.

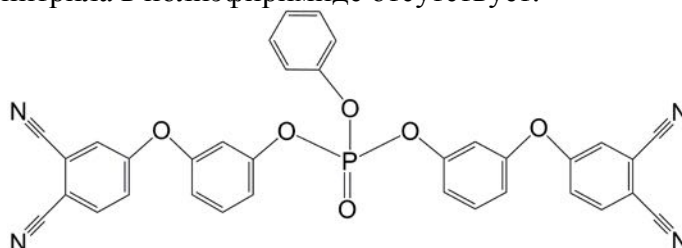


Рисунок 1. Структурная формула фталонитрильного мономера.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).



Получение оптически активного гибридного материала на основе шелка паука
Мальцева Е.С., Николаева В.О., Трефилина Д.А., Рябченко Е.О., Кривошапкина Е.Ф.

Студент, 1 курс магистратуры

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: maltseva@scamt-itmo.ru

Тканевая инженерия является самой перспективной и быстро развивающейся отраслью регенеративной медицины, что требует создания новых материалов. В настоящее время шелк паука привлекает особое внимание из-за своих механических и биологических свойств, таких как высокая прочность, биосовместимость и биоразлагаемость [1]. Паутина может служить матрицей для регенерации клеток благодаря низкому иммунному ответу и специальным белкам, входящим в ее состав [2].

Во время лечения необходимо непрерывно отслеживать восстановление тканей, этого можно добиться с помощью оптически активных наноструктур – углеродных точек [2]. Они обладают биосовместимостью, высокой фотостабильностью и способностью к настраиваемой фотолюминесценции [3].

В данной работе были применены три основных подхода к получению оптически активных гибридных материалов. Эти подходы включают методы *in situ*, *ex situ* и биосинтез. Шелк паука был получен с пауков вида *Linothele Fallax*, которых содержали в чистой среде, где относительная влажность воздуха поддерживалась между 70 и 90%, а температура составляла около 25°C.

Таким образом, были получены оптически активные гибридные материалы, которые продемонстрировали сильную способность к люминесценции, также же как чистые углеродные точки. Морфология, структура и состав материалов были исследованы с помощью флуоресцентного, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и ИК-Фурье спектроскопии. Проведен спектральный анализ для определения пиков возбуждения и излучения. Также были проведены механические испытания на растяжение и определение модуля Юнга.

Исходя из полученных результатов, натуральный композит шелка паука и углеродных точек может быть успешно получен несколькими способами. Материал имеет перспективу в области биоимиджинга благодаря своей высокой оптической активности. Создание такого материала может решить сразу несколько задач: осуществление регенерации с ее одновременным отслеживанием в режиме реального времени.

This work supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project №075-15-2019-1896)

Литература

1. Sun, W.; Gregory, D.A.; Tomeh, M.A.; Zhao, X. Silk Fibroin as a Functional Biomaterial for Tissue Engineering. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 1499.
2. Kiseleva, Aleksandra, et al. "Optically active hybrid materials based on natural spider silk." *ACS applied materials & interfaces* 11.26 (2019): 22962-22972.
3. Lei Wang, Baoqiang Li, Feng Xu, Ying Li, Zheheng Xu, Daqing Wei, Yujie Feng, Yaming Wang, Dechang Jia, Yu Zhou, Visual in vivo degradation of injectable hydrogel by real-time and non-invasive tracking using carbon nanodots as fluorescent indicator, *Biomaterials*, Volume 145, 2017, Pages 192-206, ISSN 0142-9612.
4. Miao X. et al. Red emissive sulfur, nitrogen codoped carbon dots and their application in ion detection and theraonostics // *ACS applied materials & interfaces*. – 2017. – Т. 9. – №. 22. – С. 18549-18556.





Электрохимический синтез и моделирование оптических свойств инвертированных опалов на основе легированного оксида цинка

Мартынова Н.А.

Младший научный сотрудник

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: m-nat21@yandex.ru

Разработка экономичных и масштабируемых методов формирования сплошных пленок и пленок со структурой инвертированных опалов на основе полупроводников является актуальной задачей для развития оптоэлектроники, фотовольтаики, каталитических и сенсорных систем. Пленки на основе ZnO обладают высокой электропроводностью и высокой прозрачностью в видимом диапазоне длин волн, и структура инвертированного опала ZnO(Al) может применяться как n-полупроводник в многослойной архитектуре фотовольтаических устройств, ячеек Гретцеля, как антиотражающие поверхности, а также в качестве фотокатализаторов. Среди методов получения инвертированных опалов следует выделить электрохимический синтез, позволяющий заполнять пустоты темплата с контролируемой толщиной электролитического осадка, а также мониторить процесс электроосаждения с помощью хроноамперометрии или кулонометрии.

Целью данной работы является анализ корреляции «состав – микроструктура – оптические свойства» для инвертированных опалов на основе ZnO(Al) с различной морфологией поверхности.

В работе впервые изучен процесс электрохимического формирования пленок ZnO(Al) со структурой инвертированного опала из электролитов различной природы с последующим отжигом. Присутствие натриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты в составах разработанных ацетатных электролитов обеспечивает формирование электролитического осадка с размером зерна 75 ± 25 нм в случае водных электролитов при $E_d = -0,95$ В и 100 ± 30 нм в случае неводных на основе ДМСО при $E_d = -1,6$ В. Методом электрохимического осаждения сформированы покрытия легированного ZnO с содержанием Al около 2 ат. %. По результатам твердотельной ЯМР спектроскопии показано, что атомы алюминия внедрились в кристаллическую решетку вюрцита ZnO, однако $\approx 11\%$ атомов Al образовали примесные соединения. Для ZnO(Al), полученных из неводных ацетатных электролитов, удельное сопротивление изменяется в диапазоне $0,2 \div 4$ кОм·см с ростом содержания Al в электролитах от 0 до 10 ат. %. В спектрах фотолюминесценции всех полученных образцов характерно присутствие экситонных максимумов на 380 нм, а также ряд максимумов на 480 и 550 нм, относящихся к наличию кислородных вакансий. Минимальная интенсивность фотолюминесценции, связанной с примесными уровнями, наблюдается для образцов, полученных в электролитах на основе ДМСО. Оптическое пропускание пленок ZnO(Al) при 550 нм составляет 90 %, что говорит о перспективности получения пленок с заданными оптическими свойствами предложенным методом.

В работе проведено моделирование оптических свойств инвертированных опалов ZnO(Al) в коммерчески доступной программе COMSOL и экспериментально исследованы их оптические свойства. Рассчитано, что минимальный коэффициент отражения при нормальном падении света на верхнюю структурированную поверхность инвертированного опала будет достигаться при использовании коллоидных кристаллов из микросфер с диаметрами $D = 400 \div 500$ нм. Минимальное значение коэффициента отражения достигается для образцов с содержанием алюминия 2 ат. % при нормированной толщине $k = 0,55$ для $D = 400$ нм и при $k = 0,525$ для $D = 500$ нм и составляет 0,16 % согласно проведенному моделированию. Экспериментальное значение отражения для такого образца составляет $\sim 0,56$ %, что говорит о высоком качестве сформированных инвертированных опалов ZnO(Al) разработанным методом синтеза.





Анализ сорбционных показателей биоразлагаемого материала на основе сшитого коллагена

Минаков Г.С., Крылов Д.И., Кашевский С.В., Широких С.А., Королёва М.Ю.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: gleblitnet@gmail.com

Проблема борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при авариях является актуальной для всего мира. При разливе нефти наибольшую опасность представляет распространение ее на больших площадях водной поверхности, приводящее к нарушениям экологического баланса и делающее невозможным нормальное функционирование биологических систем [1-2].

В настоящее время большое внимание привлекают биоразлагаемые сорбенты на основе сшитого коллагена для сбора нефтепродуктов [3].

Полученные образцы связнодисперсного волокнистого материала были подвергнуты сорбционному анализу при значениях температуры от -20 до 40°C . В качестве нефтепродукта использовалось трансмиссионное масло. Дисперсия нановолокон коллагена, на основе которой получен сорбционный материал была выделена из предварительно очищенной шкуры крупного рогатого скота. Сшитый коллаген был получен по методике, описанной в патенте [4].

Сравнительные показатели сорбционной емкости пористого материала по трансмиссионному маслу изображены на рисунке 1.

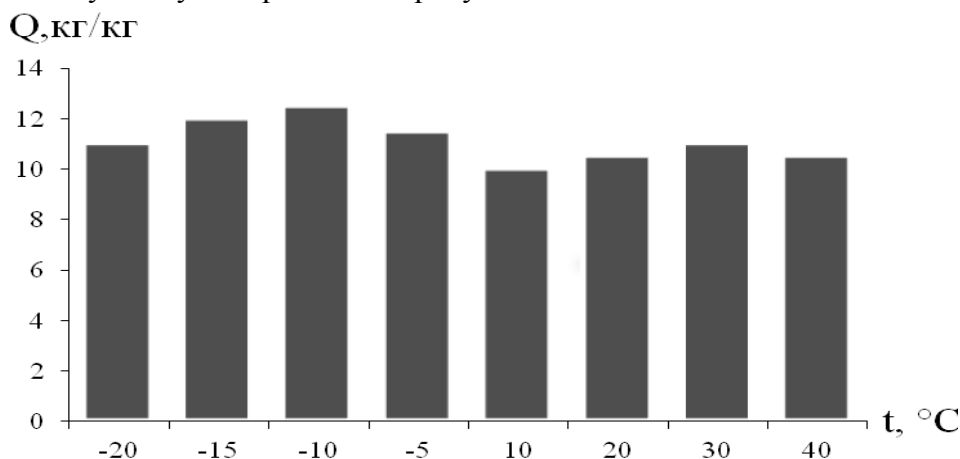


Рисунок 1. Зависимость сорбционной емкости по трансмиссионному маслу волокнистого сорбента от температуры

Было установлено, что сорбционные характеристики волокнистого сорбента на основе сшитого коллагена варьируются в приемлемых диапазонах (от $10,5 \pm 1$ до 12 ± 1 кг/кг) при температуре сорбции от -20 до 40°C , что позволяет сделать вывод об эффективной работе пористого материала в различных погодных условиях.

Литература

1. Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли (стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12. — С. 40-42
2. Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. Controlling pore sizes in highly porous poly(styrene-divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // Polymer Testing. — 2019. — Vol. 77, no. 105931.
3. Широких С.А., Загоскин П.С., Вайнерман Е.С., Королёва М.Ю. Биоразлагаемый пористый материал для сорбции нефтепродуктов с поверхности воды // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. - Т. 33. - Вып. 10(220). - С. 62 – 63
4. Vainerman E. S., Portnaya I. B. Porous polymer material and process for production thereof: Pat. 5494939 USA. – 1996.





Синтез смешанных кристаллов бетулина и субериновой кислоты с помощью механохимических методов

Михайловская А.В.,¹ Мызь С.А.,¹ Шахтшнейдер Т.П.,¹ Кузнецова С.А.²

Младший научный сотрудник

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

²Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: mihailovskaya.a@list.ru

Бетулин проявляет различные виды фармакологической активности, включая противовирусную, противораковую, антибактериальную, противовоспалительную и др. [1]. Основная проблема, возникающая при разработке лекарственных форм бетулина и его производных, – это низкая растворимость бетулина в водной среде, что снижает его биодоступность.

Получение смешанных кристаллов привлекает огромный интерес в фармации как способ изменения физико-химических свойств лекарственных веществ, в том числе улучшение растворимости и увеличение биодоступности [2].

Среди множества методов получения смешанных кристаллов популярным является механохимический метод с добавлением небольшого количества растворителя, который позволяет быстро обнаружить принципиальную возможность существования смешанных кристаллов в каждом конкретном случае, перебрав при этом несколько компонентов (соформеров) и соотношений реагентов для одного вещества.

Субериновая (пробковая) кислота широко используется в фармации для получения смешанных кристаллов. Функциональными группами бетулина являются первичная и вторичная гидроксильные группы. Таким образом, бетулин способен вступать в межмолекулярное водородное взаимодействие с функциональными группами дикарбоновой кислоты с образованием смешанного кристалла.

Целью настоящей работы является получение смешанных кристаллов бетулина и субериновой кислоты механохимическим методом с добавлением небольшого количества растворителя.

В работе использовали бетулин, полученный по оригинальной технологии [3].

Смеси бетулина с субериновой кислотой измельчали в шаровой мельнице SPEX 8000 (CertiPrep Inc., США) в стальном барабане ёмкостью 60 мл с шарами из того же материала диаметром 6 мм. Отношение массы образца к массе шаров составляло 1:20, ускорение шара – 8-10 g. Помол с добавлением жидкости выполнялся следующим образом: сначала смеси размалывали в сухом виде в течение 5 минут, а затем добавляли 200 мкл растворителя, и пасту измельчали в течение 10, 15 или 20 минут.

Образование смешанных кристаллов бетулина и субериновой кислоты было подтверждено методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Поведение смешанного кристалла при нагревании изучено методами термического анализа и высокотемпературной дифрактометрии. В результате исследования динамики растворения полученных смесей обнаружено, что скорость перехода в раствор бетулина из смешанного кристалла возрастает по сравнению с исходным бетулином.

Литература

1. Król, S.K., Kielbus, M., Rivero-Müller, A., Stepulak, A. Comprehensive review on betulin as a potent anticancer agent // BioMed Research International. 2015.
2. Healy, A.M., Worku, Z.A., Kumar, D., Madi, A.M. Pharmaceutical solvates, hydrates and amorphous forms: A special emphasis on cocrystals // Advanced Drug Delivery Reviews. 2017, №117. p. 25-46.
3. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Михайлов А.Г., Левданский В.А. Патент 2264411 С1 Российская Федерация. Способ получения бетулина / 2004122661/04; заявл. 23.07.2004, опубл. 20.11.2005, Бюлл. 32.





Влияние азота на фотокаталитическую активность биосовместимых оксонитридных покрытий на основе титана

Молчанова А.С.

Студент, 4 курс специалитета

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,
Россия*

E-mail: asm77@tpu.ru

Изучение биоактивных оксонитридных покрытий на основе титана, вызывают в последнее время нарастающий интерес, вызванный проблемой повышения резистентности медицинских имплантатов. Оксонитридные покрытия с общей формулой $TiNxOy$ на практике используют в качестве биосовместимого покрытия нанесенного на медицинские имплантаты [1]. Допирование азотом оксидной пленки, с технологическим замещением кислорода на атомы азота меняет свойства материала: проявляются антитромбогенные качества и возрастает уровень гемосовместимости.

Известно, что серьезное влияние на фотокаталитическую активность, помимо размера и кристалличности оксидных покрытий на основе титана, оказывает процесс допирования диоксида титана химическими элементами. Внесение добавок позволяет расширить спектр поглощения TiO_2 , а также значительно повысить его фотокаталитическую активность. Фотокаталитический эффект диоксида титана перспективен для получения антибактериальных покрытий [2].

Целью настоящей работы являлось исследование фотокаталитической активности покрытий на основе титана на примере реакции фотодеструкции красителей родамин-Ж и метиленовый синий. Образцы биопокрытий, нанесенные на подложки из медицинской стали 316L, были получены методом реактивного магнетронного распыления на экспериментальной установке УВН – 200МИ, (ТПУ, г. Томск) [1].

Стальные образцы с покрытиями выдерживались в исследуемом растворе красителя, который в дальнейшем подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 5 ч. В качестве источника излучения использовали ультрафиолетовую лампу УФО – В марки ДРТ – 125 (с рабочей областью длин волн 250 – 400 нм). Для оценки фотокаталитической активности покрытий использовали метод фотодеградации красителя [3]. Анализ оптической плотности исследуемой жидкой фазы выполняли при помощи колориметра фотоэлектрического КФК – 2. Отбор пробы раствора и определение его оптической плотности осуществляли с интервалом в 1 ч. В результате проведения экспериментов изучено влияние азота на каталитические свойства оксонитридного покрытия. Установлено, что допирование оксидной пленки титана атомами азота позволяет увеличить его фотокаталитическую активность в 4 – 5 раз, по сравнению с аналогичными образцами без азота. Введение азота в структуру покрытия способствует значительному сдвигу спектра поглощения в видимую область солнечного спектра и увеличению фотокаталитической активности.

Литература

1. Boytsova E. L., Leonova (Filatova) L. A. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2018, 82, 1147.
2. Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO₂ (anatase)-based thin films: Effects on Escherichia coli cells and fatty acids / Joost U. [et al.] // J. Photochem. Photobiol. B Biol. – 2015. – Т. 142. – С. 178–185.
3. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO₂ / А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова, Т.А. Ларичев [и др.] // Вестник КемГУ. – 2013. – Т.1, № 2. – С. 249–255.



Наноструктурирование металлических поверхностей методом реплик

Мудракова П.Н., Диченсков В.В., Рябков Е.Д.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: polinapolin97@gmail.com

Существуют различные способы получения высокоразвитой поверхности электродного материала и придания ей электрокаталитических свойств для создания электрохимических датчиков и электрокаталитических систем. Среди наиболее часто создаваемых: полиэлектrolитные композитные пленки с наночастицами; фотолитография; массивы наночастиц с различными функциональными группами; электрохимически наноструктурированные металлические поверхности [1,2].

Первые три способа имеют ряд существенных недостатков. Четвертый способ потенциально является самым технически простым и эффективным методом для создания высокоразвитой поверхности. Однако при этом в литературе не встречается исследований, посвященных модификации получаемых высокоразвитых поверхностей металлсодержащими наночастицами с целью повышения электрокаталитической активности материала.

В данной работе описывается новый метод наноструктурирования (Рис. 1.), который заключается в использовании в качестве шаблона алюминиевой фольги с регулярными нанодоверстиями. На эту фольгу наносится слой целевого металла, сверху наносится контактный слой и после этого алюминий удаляется. Размер и распределение получаемых структур можно варьировать.

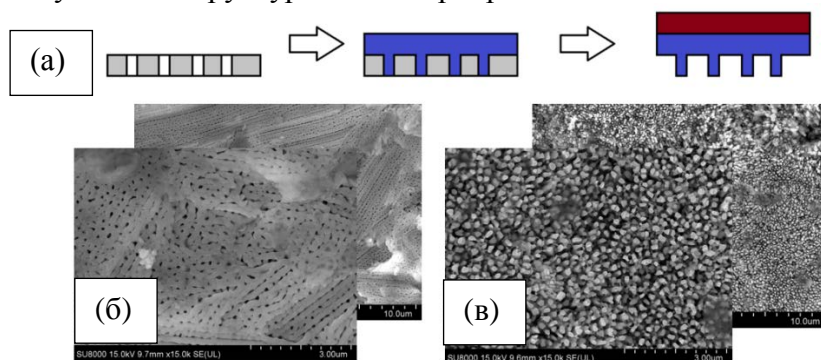


Рисунок 1 – Принципиальная схема процесса наноструктурирования методом реплик (а). Снимки–СЭМ наноперфорированной поверхности Al (б). Снимки–СЭМ наноструктурированной Cu поверхности (в).

Этот метод очень прост в реализации и обладает большей эффективностью по сравнению с аналогичными описанными в литературе, так как позволяет отказаться от ИТО-подложек и использовать в качестве подложки тот же материал, из которого состоят наноструктуры или же наносить поверх любой другой необходимый металл.

В дальнейшем эти исследования планируется продолжить в сторону разработки эффективной методики модификации электродного материала электрокаталитическими наночастицами для значительно увеличения их эксплуатационных характеристик при сохранении относительно низкой стоимости.

Литература

1. Bernardo Patella, Carmelo Sunseri, Rosalinda Inguanta. Nanostructured Based Electrochemical Sensors // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 19. 2019. pp. 3459–3470.
2. D. Bruggemann, B. Wolfrum, V. Maybeck, Y. Mourzina, M. Jansen, A. Offenhausser. Nanostructured gold microelectrodes for extracellular recording from electrogenic cells // Nanotechnology. Vol. 22. 2011. № 265104. 7 pages. DOI:10.1088/0957-4484/22/26/265104.

**Струйная печать полноцветного фотонного изображения****Мухтудинова А.И., Стаценко Т.Г., Погосян Т.Н.***Студент, 1 курс магистратуры**Университет ИТМО, Международный научный центр SCAMT, Санкт-Петербург,
Россия**E-mail: mukhtudinova@scamt-itmo.ru*

Струйная печать - это непрерывно развивающаяся технология осаждения, позволяющая создавать изображения с высоким разрешением. Ее неоспоримыми достоинствами являются низкая стоимость процесса, высокая скорость, воспроизводимость, индивидуальность и масштабируемость. В настоящее время применение этой технологии напрямую к записи голограмм невозможно, однако возможности получения индивидуального голографического изображения посредством направленного химического и физического воздействия на матрицы с голографическими дифракционными решетками [1]. Голография известна как надежный способ защиты от подделки важных ценных бумаг и продукции, она применяется для обнаружения биологических [2] и химических веществ [3], в создании арт-объектов [4] и датчиков [5].

Данное исследование демонстрирует создание полноцветного голографического изображения методом струйной печати с использованием одного типа чернил. Чернила представляют собой смесь моно- и многофункциональных акрилатных мономеров и фотоинициаторов для УФ-полимеризации. Голографическая подложка, на которой осуществляется печать, является фазовой голограммой плоских волн и обладает брэгговской селективностью на длине волны 488 нм. Она записана с использованием коммерческой пленки Bayfol ® HX [6], состоящей из двух полимерных матриц (термоотвержденной, отвечающей за прочность пленки и фотоотвержденной, создающей голографические изофазные плоскости).

Механизм печати заключается в осаждении чернил на поверхность пленки, в проникновении низкомолекулярных соединений в полимерную матрицу и в набухании матрицы, вызывающим увеличение расстояния между голографическими плоскостями. Визуально это выражается в изменении цвета голограммы, поскольку увеличивается период дифракционной решетки и это влечет сдвиг селективности голограммы в область длинноволнового излучения. Получение полноцветного изображения достигается за счет контроля дозировки чернил, которое управляется межкапельным расстоянием и количеством нанесенных слоев. Для получения наиболее качественных результатов в работе изучены такие параметры, как вязкость и поверхностное натяжение чернил, скорость осаждения, межкапельное расстояние, wave-форма напряжения, подаваемого на сопло, а также температура печатного стола и картриджа.

Литература

1. Yakovlev A. V., Milichko V. A., Vinogradov V. V., Vinogradov A. V. Sol-Gel assisted inkjet hologram patterning // *Advanced Functional Materials*. 2015, №47. p. 7375-7380
2. R. B. Millington, A. G. Mayes, J. Blyth, and C. R. Lowe, "A holographic sensor for proteases," *Anal. Chem.* 67. 1995, p. 4229-4233.
3. A. G. Mayes, J. Blyth, M. Kyröläinen-Reay, R. B. Millington, and C. R. Lowe, "A holographic alcohol sensor," *Anal. Chem.* 71. 1999, p. 3390-3396.
4. Tsang, Peter Wai Ming, and Ting Chung Poon. "Review on the State-of-the-Art Technologies for Acquisition and Display of Digital Holograms." *IEEE Transactions on Industrial Informatics*. 2016, №12 (3). p. 886-901.
5. A. K. Yetisen, I. Naydenova, F. Da Cruz Vasconcellos, J. Blyth, and C. R. Lowe, "Holographic sensors: three-dimensional analyte-sensitive nanostructures and their applications," *Chem. Rev.* 2014, №114. p. 10654-10696.
6. Bruder, F., Fäcke, T. and Rölle, T. *The Chemistry and Physics of Bayfol ® HX Film Holographic Photopolymer*. 2017.



**Катодная электролитно-плазменная нитроцементация малоуглеродистой стали****Наумов И.М., Авакян В.С., Бутина О.Н., Пская Е.К.***Студент, 2 курс бакалавриата**Костромской государственной университет, Кострома, Россия**E-mail: naumov993@gmail.com*

Целью работы является изучение эффективности катодной электролитно-плазменной нитроцементации (КЭПНЦ) стали 20 в водном растворе электролита на основе нитрата аммония и глицерина.

КЭПНЦ подвергались образцы из стали 20 диаметром 10 мм и высотой 15 мм в электролите, содержащем нитрат аммония (10% масс.) и глицерин (10% масс.). Температура насыщения поддерживалась равной 900°C, а температура электролита – 30±2°C. Обработка проводилась в течение 5–30 минут в электролитической ячейке в условиях контролируемой гидродинамики. По истечении времени насыщения образцы закалялись в электролите.

КЭПНЦ стали 20 приводит к формированию на поверхности образца наружного оксидного слоя, толщина которого зависит от продолжительности процесса и возрастает с увеличением времени обработки [1]. Толщина слоя после КЭПНЦ при 900°C в течение 20 минут превышает 100 мкм, что указывает на интенсивное высокотемпературное окисление и его превалирование над разрушающим действием электрических разрядов в электролитной плазме (особенность катодного нагрева). Данный факт объясняет уменьшение Рашероховатости поверхности от 1,0 (контрольный образец) до 0,6 мкм (после нитроцементации в течение 20–30 минут), что не характерно для катодного процесса.

С увеличением времени КЭПНЦ стали от 5 до 30 минут масса образцов уменьшается с 26 до 283 мг в результате эрозии наружного слоя под действием разрядов. Толщина диффузионного слоя аналогично коррелирует с продолжительностью обработки и возрастает от 60 до 100 мкм соответственно.

Установлено, что максимальная микротвердость 980 HV в нитроцементированном слое и толщина упрочненного слоя более 300 мкм достигается после КЭПНЦ при 900°C в течение 30 минут. После обработки в течение 10 и 20 минут максимальная микротвердость насыщенного слоя составляет 920 и 950 HV. Минимальное упрочнение поверхности 890 HV, как и толщина упрочненного слоя, наблюдается после нитроцементации в течение 5 минут.

Таким образом, проведение катодной электролитно-плазменной нитроцементации стали 20 при 900°C в электролите, содержащем 10% нитрата аммония и 10% глицерина, эффективно и позволяет увеличить микротвердость сплава в 6–6,5 раз за счет диффузии азота и углерода в структуру материала. Минимальная шероховатость поверхности по параметру Ra 0,6 мкм достигается после нитроцементации в течение 20–30 минут, когда высокотемпературное окисление поверхности наиболее продолжительно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

Литература

1. Кусманов С.А., Дьяков И. Г., Белкин П. Н. Теоретические основы электролитно-плазменного нагрева и его применение для диффузионного насыщения металлов и сплавов : моногр. – Кострома : Изд-во Костром. гос. ун-та, 2017. – с. 236



Высокотемпературные фталонитрильные клеевые композиции с температурами эксплуатации до 300°C

Нахаева А.В.¹, Нечаусов С.С.,² Булгаков Б.А.²

Студент, 2 курс магистратуры

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

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: anaxaeva@mail.ru

Композиционные сотовые панели широко используются в качестве материалов в авиации. Важной частью всей конструкции сэндвич-панели с сотовым сердечником (рис.1) является клеящий материал, он должен иметь аналогичные или даже улучшенные механические свойства и термоокислительную стабильность, чем отвержденное связующие препрегов. Прочность на сдвиг клеевого соединения (SLSS: Single-lap shear stress) является основным показателем механических свойств клеевой композиции [1]. Термореактивные бисмалеимидные смолы используются в качестве клеевых композиций для сотовых панелей. Их температура стеклования, как правило, располагается выше 250°C, кроме того, даже после расстеклования не происходит полной потери прочности матрицы [2]. В связи с этим в данной работе кажется перспективным добавление в них фталонитрильных мономеров с целью большего повышения тепло- и термической стойкости [3].

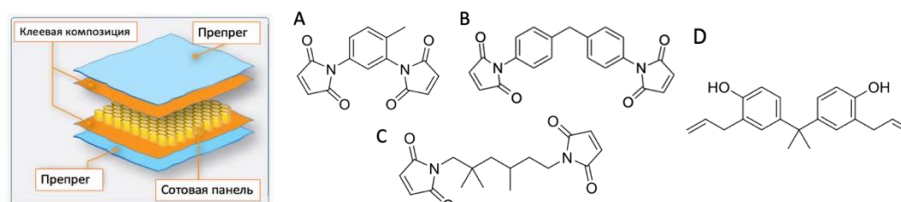


Рисунок 1 Схема устройства сотовой сэндвич панели и объекты исследования: связующие C353 [A) N,N'-(4-метил-м-фенилен)-бисмалеимид (H123), B) 4,4'-дифенилметанбисмалеимид (H121), C) 1,6-бисмалеимидо-2,2,4-триметилгексан (H116)] и связующие 2,2'-диаллилбисфенол А (DABA)

Для работы были выбраны бисмалеимидное связующие C353 (смесь 3-х бисмалеимидов: H121, H123 и H116), фталонитрильное связующие PNT и сомономер 2,2'-диаллилбисфенола А (DABA). Был проведен анализ методами ДСК и ДМА полученных смесей и полимеров на их основе. По ДСК-кривым наблюдается тенденция отверждения фталонитрильных компонентов малеимидными группами по неустановленному механизму, первый пик соответствует отверждению малеимидных групп (с максимумом около 270°C), а второй – отверждению фталонитрильных фрагментов (с максимумом около 330°C). Добавление DABA в композицию смещает пик отверждения фталонитрильных фрагментов в низкотемпературную область. По данным ДМА заметно значительное увеличение температуры стеклования по сравнению с бисмалеимидами. Прочность клеевого соединения SLSS была больше 9 МПа при RT и 5 МПа при 300°C.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

Литература:

1. A.Petras, Sutcliffe M.P.F. 1999 Petras and Suttcliff Failure mode maps for honeycomb sandwich panels.pdf // Composite Structures. 1999. Vol. 44. P. 237–252.
2. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides // Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 69. P. 1–21.
3. Jiang M. et al. Copolymerization of self-catalyzed phthalonitrile with bismaleimide toward high-temperature-resistant polymers with improved processability // High Perform. Polym. SAGE Publications Ltd, 2016. Vol. 28, № 8. P. 895–907.



Градиентные материалы с поверхностно-усиленным рамановским комбинационным рассеянием света для определения фунгицидов

Ненашкина А.В.

Студент, 1 курс аспирантуры

Национальный исследовательский университет ИТМО,

Факультет биотехнологий, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nenastasiia@gmail.com

Разрабатываемые подложки применимы для быстрого и простого создания сенсорных устройств в сферах пищевых продуктов, сельского хозяйства и науки об окружающей среде. В рамках данного проекта создаются материалы на основе реакции-диффузии для определения фунгицидов на поверхности продуктов с участием нитрата серебра¹ и меламина с последующим осаждением различных промежуточных продуктов и их восстановлением светом в пектиновой среде. Синтезированные наночастицы (НЧ) серебра являются одним из наиболее эффективных материалов для поверхностно-усиленного рамановского комбинационного рассеяния света (SERS)^{2,3}.

НЧ серебра образуются в представленной реакционно-диффузионной системе в первую очередь из-за реакции нитрата серебра с меламином и пектином, в частности, его мономером- галактуроновой кислотой. При взаимодействии компонентов в толще геля сначала выпадает белый осадок, который затем разлагается под действием света, образуя НЧ разных размеров. Присутствие меламина в составе обеспечивает отличный субстрат для экстракции загрязняющих веществ на границе раздела твердых и жидких веществ, что дает мощный, но простой и быстрый метод количественного определения, например, загрязняющих веществ в фруктах. Оптические свойства плёнок были исследованы с помощью рамановской спектроскопии с использованием бензолтиола (БТ²⁰) в газовой фазе в качестве чувствительного элемента. Все образцы демонстрируют характерные пики для БТ²⁰, однако добавление меламина в процессе роста серебра приводит к увеличению коэффициента усиления более чем в 20 раз. Этот факт указывает, во-первых, на то, что меламин взаимодействует с поверхностями НЧ, вызывая их более эффективную упаковку, а, во-вторых, меламинавое покрытие улучшает молекулярный захват аналита. После снятия карты для проверки однородности сигнала по радиальному сечению образца, был осуществлён перенос фунгицида тирама на поверхность плёнки и изучение полученных образцов методами SERS. Коррелируя площадь пика растяжения CS (1369 см⁻¹) с концентрацией, можно установить линейную зависимость от 10⁻⁵ до 10⁻⁶ М фунгицида. Эти пределы обнаружения не уступают пределам, обеспечиваемым классическими методами (хроматография, полярография, вольтамперометрия или люминесценция), но с преимуществами скорости, стоимости и возможности сбора образцов в полевых условиях без подготовки или с очень небольшой подготовкой.

Таким образом на данном этапе проекта были разработаны многофункциональные гибкие серебряные плёнки, позволяющие извлекать и концентрировать целевые вещества при минимизации концентрации серебра для эффективного зондирования и биодетектирования методами SERS.

Литература

1. Nenashkina, A., Koltsov, S., Zaytseva, E., Brunova, A., Pantiukhin, I. and Skorb, E.V., 2020. Storage of Information Using Periodic Precipitation. ACS omega, 5(14), pp.7809-7814.
2. Mosier-Boss, P.A., 2017. Review of SERS substrates for chemical sensing. Nanomaterials, 7(6), p.142.
3. McNay, G., Eustace, D., Smith, W.E., Faulds, K. and Graham, D., 2011. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) and surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS): a review of applications. Applied spectroscopy, 65(8), pp.825-837.4. Cadwallader, M.T. Migration and Residential Mobility: Macro and Micro Approaches. Madison, Wis.: University of Wisconsin Press. 1992.





Исследование сверхтвёрдых керамических материалов $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$, полученных в режиме СВС

Никитин П.Ю., Матвеев А.Е.

Аспирант, 2 курс аспирантуры

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

E-mail: uravelru@yandex.ru

В 2000 г. В. Cook et al. сообщил о многообещающих свойствах тройного борида AlMgB_{14} [1]. Прежде всего, это сочетание высокой твердости [1] и низкого коэффициента трения [2]. С этого момента ученые разных стран активно исследуют материалы AlMgB_{14} и композиционные материалы на его основе. Способы получения материалов на основе AlMgB_{14} можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы получения материалов на основе AlMgB_{14} *in situ*: исходные порошки алюминия, магния и бора одновременно консолидируются и спекаются горячим прессованием или искровым плазменным спеканием (SPS). Ко второй группе относятся способы получения материалов на основе AlMgB_{14} двухстадийным способом. В этом случае, на первом этапе исходные порошки спекаются в высокотемпературной вакуумной печи, а затем полученный предварительно прореагировавший порошок AlMgB_{14} уплотняется (в том числе с добавками) горячим прессованием или SPS. Альтернативой высокотемпературного вакуумного спекания может служить самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Цель этой работы – исследование керамических материалов $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего искрового плазменного спекания полученного СВС-продукта.

В качестве исходных материалов использовались порошок интерметаллида $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (чистота $\geq 99,2\%$, средний размер частиц $\langle d \rangle \sim 30$ мкм) [3], порошок аморфного черного бора (чистота $\geq 98,8\%$, $\langle d \rangle \sim 1\text{-}2$ мкм) и порошок титана (чистота $\geq 99,2\%$, $\langle d \rangle \sim 140$ мкм). $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ и В смешивали в атомном соотношении 2:14 и использовали в качестве акцепторной смеси. Порошки Ti и B смешивали в стехиометрическом соотношении (69 масс.% Ti + 31 масс.% B) и использовали в качестве донорной смеси. Затем полученные порошки смешивали в массовом соотношении 60 масс. % ($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}\text{:B}$) + 40 масс. % (Ti + 2B) и подвергались СВ-синтезу. Полученный СВС-порошок спекали методом искрового плазменного спекания при температуре 1450 °С и давлении 70 МПа.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, основной фазой в СВС-продукте и в спеченном образце является TiB_2 . Структура керамики является неоднородной. В СВС-продукте обнаружены агломераты диборида титана. Наличие агломератов в СВС-порошке приводит к образованию в структуре керамики крупных областей диборида титана. Средний размер зерна диборида титана в спеченном образце составляет 1 мкм, плотность – 3.109 г/см³, микротвердость - 26,1 ГПа. Низкое значение твердости может быть связано с высокой пористостью образца и наличием крупных агломератов TiB_2 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10042).

Литература

1. Cook В. А. et al. A new class of ultra-hard materials based on AlMgB_{14} // Scripta materialia. – 2000. – Т. 42. – №. 6. – С. 597-602.
2. Lu X. et al. Tribological characteristics and tribo-chemical mechanisms of Al–Mg–Ti–B coatings under water–glycol lubrication // Wear. – 2015. – Т. 326. – С. 68-73.
3. Zhukov I. A. et al. The use of intermetallic Al_xMg_y powder to obtain AlMgB_{14} -based materials // Materials Today Communications. – 2020. – Т. 22. – С. 100848.



Регулирование красной люминесценции в $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ **Никифоров И.В.**

Аспирант, 3 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: niva.nli@yandex.ru

Фосфаты со структурой витлокит ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) привлекают все большее внимание исследователей, за счет их сложного кристаллохимического строения, варьировании по пространственным группам (пр. гр.), химической инертности и термической стойкости. Более того, в зависимости от пр. гр. возможно изменение и в функциональных свойствах синтезируемых материалов, такие как люминесценция, которая является чувствительной к катионному составу и кристаллохимическому окружению. Поэтому, перспективным является исследование концентрационной зависимости и определение структурных характеристик, влияющих на люминесценцию [1].

Образцы фосфатов $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$ $0 < x < 1$ со структурой витлокит были синтезированы твердофазным методом из стехиометрических количеств $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), CaCO_3 (ч.д.а.), ZnO (ч.д.а.) и Eu_2O_3 (ч.д.а.). Все реагенты были проверены методом РФА и не содержали примесных фаз. Синтез проводили путем ступенчатого нагревания до 1150°C и выдерживанием при данной температуре порядка 50 часов.

Спектр возбуждения люминесценции имеет стандартный вид, количество и положение линий соответствует

Для катиона Eu^{3+} , при возбуждении на 395 нм, на спектре фотолюминесценции (рис. 1) наблюдаются стандартные переходы в красной области видимого спектра 580, 595, 615, 655 и 700 нм, что соответствует внутривалентным f-f переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$). Самая интенсивная линия наблюдается для перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 нм). Увеличение интенсивности происходит с увеличением содержания Eu^{3+} .

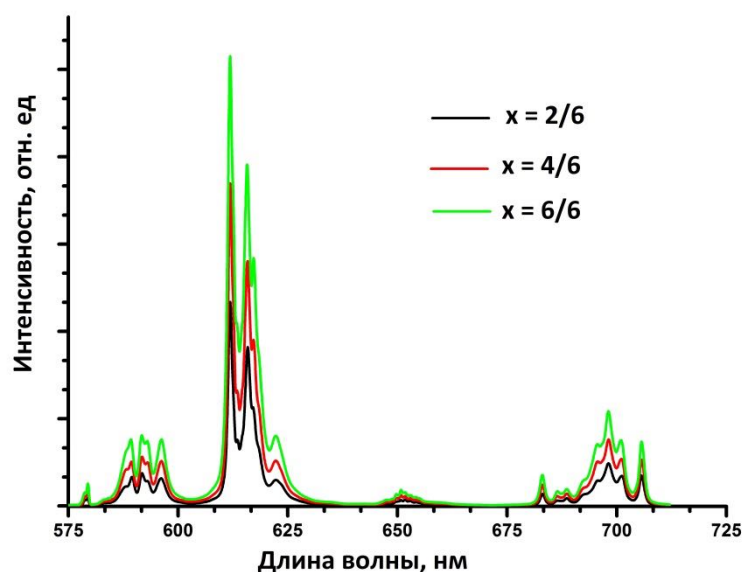


Рис. 1. Спектр люминесценции для $\text{Ca}_{9.5-1.5x}\text{ZnEu}_x(\text{PO}_4)_7$, $x = 2/6, 4/6, 6/6$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (№ 19-77-10013).

Литература

1. Belik A. A., Morozov V. A., Deyneko D. V., Savon A. E., Baryshnikova O. V., Zhukovskaya E. S., Dorbakov N. G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S. Y., Hadermann J., Lazoryak B. I. Antiferroelectric properties and site occupations of R^{3+} cations in $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ luminescent host materials // Journal of Alloys and Compounds. 2017, V. 699. p. 928-937.



Оценка стойкости к действию авиационного керосина эластомерных композиций на основе бутадиеннитрильного каучука и хлорсульфированного полиэтилена

Нилидин Д.А., Ваниев М.А., Сычев Н.В.

Аспирант

Волгоградский государственный технический университет,

Химико-технологический факультет, Волгоград, Россия

E-mail: dmitriy.nilidin@gmail.com

Высокие значения среднегодовой температуры, влажности, солнечной радиации и более высокая по сравнению с другими регионами концентрация озона в воздухе существенно ускоряют процессы старения эластомеров в условиях тропического климата [1]. Данная проблема особо значима для материалов, имеющих контакт с топливами и смазками на углеводородной основе.

Кроме того, спецификой тропического региона является активное воздействие на резины различных видов грибов и микроорганизмов [2].

Обсуждены результаты экспериментальных исследований вулканизатов на основе комбинации бутадиен-нитрильного каучука (БНК) марки БНКС-40 и хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) в различных соотношениях.

Выбор каучуков обусловлен тем, что полярные БНК устойчивы к действию масел и алифатических углеводородов. Кроме того, резины на основе БНК классифицируются как обладающие повышенной стойкостью к воздействию микроорганизмов [3]. Однако материалы на основе данных каучуков обладают низкой стойкостью к термоокислительному, световому и озоновому старению.

Перечисленных недостатков лишены материалы на основе ХСПЭ.

Установлено, что лучшие физико-механические свойства демонстрируют резины на основе комбинации БНК и ХСПЭ, взятых в соотношении 50:50 масс.ч, исходная прочность составляет 32 МПа при показателе относительного удлинения более 250 %.

Одновременно отметим, что материал на основе комбинации этих каучуков, взятых в соотношении 50:50 масс.ч., в условиях проведенного тестирования обладает наименьшим набуханием в керосине марки ТС-1. Степень набухания составила 6,7 %, что значительно ниже, чем для резин, изготовленных на основе БНКС и ХСПЭ, взятых по отдельности.

Работа проводится в рамках проекта Т-1.5 «Разработка тепло-, озono-, и биостойких эластомерных материалов с высокой стойкостью к действию солнечной радиации для изделий военной, специальной техники и судостроения» Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Тропический центр).

Литература

1. Emanuel N. M., Buchachenko A. L. Chemical physics of degradation and stabilization of polymers, VSP International Science Publ. – 1982. – 229 с.
2. Pitt C. G., Schindler A. Biodegradation of polymers //Controlled drug delivery. – 2019. – Т. 1. – 175 с.
3. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 2/Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.





Исследование физико-механических свойств модифицированных пенополиакрилимидов

Пецух Г.Р., Литосов Г.Э.

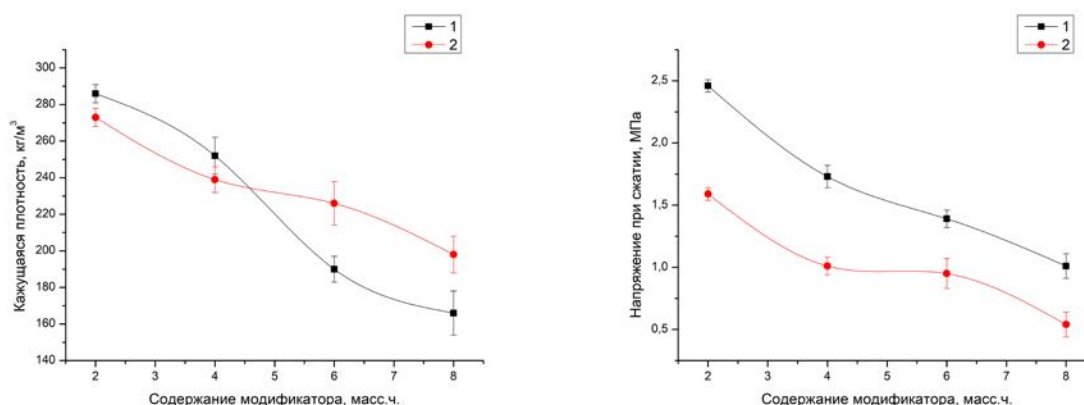
Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gosha.jorov@gmail.com

Исследовано влияние модификаторов на физико-механические свойства газонаполненных полиакрилимидов. Пеноматериалы были получены согласно методике [1], в качестве матрицы был использован полиакриламид АК-642 марки АП-9405.

Кажущаяся плотность (ρ , кг/м³) полученных пенополимеров была определена по ГОСТ 409-77. Разрушающее напряжение при сжатии (σ , МПа) было изучено согласно ГОСТ 4651-82 на универсальной разрывной машине Shimadzu AG-X Plus 50 kN.



1 – малеиновый ангидрид, 2 – сорбит.

Рисунок 1 – Физико-механические свойства полученных пенополиакрилимидов

Анализируя полученные данные (рисунок 1), можно сделать вывод о том, что увеличение содержания модификатора в композициях снижает плотность и прочность образцов, так как малеиновый ангидрид и сорбит выступали в качестве пластификаторов, вследствие чего облегчалось вспенивание композиций.

Литература

1. Патент № 2707601 Российская Федерация, МПК C08J 9/00 (2006.01), C08J 9/14 (2006.01), C08F 20/52 (2006.01), C08F 120/52 (2006.01), C08G 73/10 (2006.01), C08L 79/08 (2006.01). Способ получения газонаполненных полиакрилимидов : № 2019103213 : заявл. 05.02.2019 : опубл. 28.11.2019 / Литосов Г.Э., Дворко И.М., Панфилов Д.А., Плаксин А.Л., Аликин М.Б. – 5 с.





Исследование жидкокристаллических соединений на основе 2,3,4-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты методом малоугловой рентгеновской дифракции

Пикалов. Е.С.

Студент, 4 курс специалитета

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

E-mail: pikasso99999@gmail.com

Целью моей работы является синтез и исследование амфифильных соединений на основе 2,3,4-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты. Вещества, состоящие из таких молекул являются термотропными жидкими кристаллами, то есть обладают как реологическими свойствами жидких тел, так и анизотропией физических свойств, характерной для твердых тел [1]. Синтезированные молекулы посредством слабых межмолекулярных взаимодействий образуют самоорганизующиеся жидкокристаллические супрамолекулярный ансамбли. Материалы, созданные на основе таких супрамолекулярных ансамблей, потенциально могут быть очень перспективны в использовании. Так, например, показано, что молекулы 2,3,4-трис(11'-акрилоилун децил-10-окси)бензолсульфоната натрия, при повышении влажности окружающего воздуха образуют биконтинуальные двойные гироидные и алмазные фазы, состоящие из сети непрерывных пересекающихся каналов [2]. Из таких фаз, благодаря реакционноспособным алкильным хвостам молекул, можно получать твердые ион-проводящие мембраны, которые могут стать заменой коммерчески успешной мембране под названием "Нафион" [3], которая имеет ряд недостатков, например она характеризуется плохой протонной проводимостью при температурах ниже 0 °С и выше 100 °С.

2,3,4-трис(додецилокси)бензолсульфоновая кислота была синтезирована сульфонируанием 1,2,3-трис(додецилокси)бензола. Выход реакции составил 60%. Далее были синтезированы пиридиновая соль 2,3,4-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты. Выход составил 85%. Также была синтезирована натриевая соль 2,3,4-трис(додецилокси)бензолсульфоновой кислоты. Выход составил 80%. Методами ЯМР, ИК-спектроскопии, а также элементного анализа было доказано соответствие синтезированных веществ заявленным формулам. Методами ДСК и ПОМ было установлено наличие жидкокристаллического состояния в определенных интервалах температур у всех веществ, за исключением 1,2,3-трис(додецилокси)бензола. Также были найдены теплоты фазовых переходов.

Помимо этого были синтезированные соединения были исследованы в тонких пленки методом малоугловой рентгеновской дифракции. Было установлено фазовое поведение синтезированных соединений в тонких пленках, определены параметры кристаллической решетки. В дальнейшем планируется создать методику пропитки полимерных мембран полученными соединениями, а также синтез и исследование жидкокристаллических соединений на основе 2,3,4-трис(октилокси)бензолсульфоновой кислоты.

Литература

1. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ". с. 2013, 480.
2. Mauritz, K. A., Moore R. B. State of understanding of Nafion. // Chem. Rev. 104, 2004, p. 4535–4586.
3. Rosen, B. M. et al. Dendron-mediated self-assembly, disassembly and self-organization of complex systems. // Chem. Rev. 109, 2009, p. 6275–6540.



О влиянии пропиток на стойкость к окислению графитовой фольги разной плотности

Полтарабатко Д.С.

Студент, 1 курс магистратуры

*РХТУ им. Д. И. Менделеева, Кафедра химической технологии углеродных материалов
Москва, Россия*

E-mail: dpoltarabatk@mail.ru

В современных условиях стремительного развития промышленности и техники требуются уплотнительные материалы, которые обеспечивают надежность герметизации оборудования. Графитовая фольга (ГФ) является уплотнительным материалом, который обладает уникальными свойствами. В связи с широким практическим применением углеродных материалов, одной из основных характеристик является их устойчивость к окислению при нагревании на воздухе, так как окисляемость графита снижает температурный порог службы этих материалов в виде уплотнений [1, 2].

Таким образом, целью работы стало сокращение внутренней удельной поверхности пропиткой водорастворимыми солями, которые при нагревании способны образовывать стеклообразные пленки на поверхности графитовой фольги.

Графитовая фольга из уплотненного терморасширенного графита может иметь различную плотность, однако внутренняя удельная поверхность графитовой фольги весьма высока. ГФ активно окисляется при температуре 450°C, однако следует отметить, что изменения внешнего объема при окислении практически не происходит. Можно предположить, что в окислении участвует вся внутренняя удельная поверхность.

Получение графитовой фольги можно разделить на несколько стадий: интеркалирование, гидролиз, терморасширение и прессование. На первой стадии был получен нитрат графита II ступени, затем проведен гидролиз с образованием окисленного графита. Затем проводилась термообработка окисленного графита при 900 °C с образованием терморасширенного графита и его прессование в графитовую фольгу.

На следующей стадии происходила обработка фольги стеклообразующими соединениями. Стеклообразующими оксидами являются оксид кремния, оксид бора, оксид фосфора и другие. В качестве модельных веществ для пропитки графитовой фольги разной плотности использовались тетрабораты и фосфаты металлов, которые обладают разной проникающей способностью в поровое пространство с разным размером у фольги различной плотности. Данные соединения способны образовывать стеклообразные пленки на поверхности графитовой фольги.

Сокращение внутренней удельной поверхности графитовой фольги существенно увеличивает стойкость к окислению материала, что повышает температурный порог службы этих материалов в виде уплотнений.

Литература

1. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1202-1204.
2. Afanasov I.M., Savchenko D.V., Ionov S.G., Rusakov D.A., Seleznev A.N., Avdeev V.V. Thermal conductivity and mechanical properties of expanded graphite. // Inorg. Mater. 2009. V. 45. P. 486-490.

Быстро отверждаемые фталонитрильные связующие для горячего прессования**Полякова Д.И., Морозов О.С.**

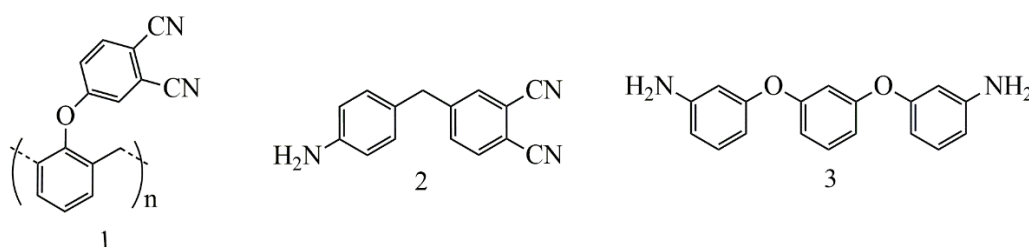
Студент, 6 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dipoluakova@gmail.com

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) обладают высокими удельными механическими характеристиками, что позволяет их использовать для замены металлических конструкций. Одним из ограничений использования ПКМ является термостойкость, определяемая полимерной матрицей. Полимеры, полученные из фталонитрильных смол, известны как наиболее термостойкие ($T_g > 400^\circ\text{C}$) среди термореактивных материалов. Цикл отверждения фталонитрильных смол занимает около 30 часов, а для быстрого производства ПКМ требуются матрицы с коротким циклом отверждения. В данной работе разработаны быстро отверждаемые фталонитрильные связующие, а на их основе получены ПКМ с углеродной тканью методом горячего прессования.



Фталонитрильный олигомер (1), полученный реакцией новолачной смолы с 4-нитрофталонитрилом, был выбран в качестве объекта данного исследования из-за хорошей растворимости в низкокипящих органических растворителях. Это позволяет приготовить высококонцентрированный раствор (> 45 масс%) для пропитки ткани или волокна раствором методом. Были приготовлены смеси с разным содержанием отвердителей, в качестве которых были выбраны ароматические амины: 4-аминофеноксифталонитрил (2) и 1,3-бис(4-аминофенокси)-бензол (3). С ними были приготовлены смеси с (1). Оценивали время отверждения и гелеобразования смол с различным содержанием отвердителей при 220°C . Смесь каждого отвердителя с (1) с наименьшим временем отверждения (8 мин для (2) и 13 минут для (3)) была выбрана для изготовления препрега раствором методом на углеродной ткани. На следующем этапе исследования были выбраны параметры прессования, а именно температура, давление и время выдержки. В результате общее время формования ПКМ при 280°C и 2,1 МПа составило 45 минут. Механические и физико-химические характеристики ПКМ оценены в соответствии с международными стандартами и приведены в таблице.

Характеристики	ПКМ с отвердителем (2)	ПКМ с отвердителем (3)
Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа	$19,8 \pm 1,0$	$26,0 \pm 1,0$
Предел прочности при растяжении, МПа	$646,4 \pm 7,2$	$689,1 \pm 38,7$
Модуль упругости при растяжении, ГПа	$60,4 \pm 2,2$	$56,9 \pm 2,1$
Предел прочности при сжатии, МПа	$269,6 \pm 18,6$	290 ± 44
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	343	343
Модуль упругости, ГПа	48,3	48,5

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Влияние условий синтеза на фазовый состав порошков в системе $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$ **Пономарёва Ю.А., Вершинин Д.И.**

Студентка, 1 курс магистратуры

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Факультет ТНВуВМ, Москва, Россия

E-mail: yulyayulya558@gmail.com

Постоянное развитие беспроводных коммуникационных технологий привело к необходимости создания миниатюрных и недорогих электронных компонентов для СВЧ-устройств. Технология низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC) способна удовлетворить эти требования за счёт проведения обжига при температурах ниже 961 °С, что, в свою очередь, позволяет использовать в качестве металлизации серебро или медь [1]. Одним из наиболее перспективных для этой технологии является соединение $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$. Керамика на его основе обладает высокими диэлектрическими свойствами ($\epsilon \sim 17$, $Q \times f \sim 10^5$ ГГц), достаточно низкой теоретической плотностью ($\sim 3,7$ г/см³) и температурой обжига 1100 °С [2]. Однако информация об условиях синтеза соединения различается в научной литературе.

Цель исследования заключалась в установлении влияния условий синтеза, а именно температуры и длительности выдержки при конечной температуре, на фазовый состав порошков в системе $\text{Li}_2\text{O-MgO-TiO}_2$.

Для получения шихты с необходимым соотношением оксидов, а именно 1:1:1, исходные компоненты Li_2CO_3 , MgO , TiO_2 смешивали в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 24 часов и после сушки и дезагрегации проводили синтез порошков при температурах 850-950 °С с шагом в 50 °С и выдержкой 4 часа. Фазовый состав определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и при помощи петрографии.

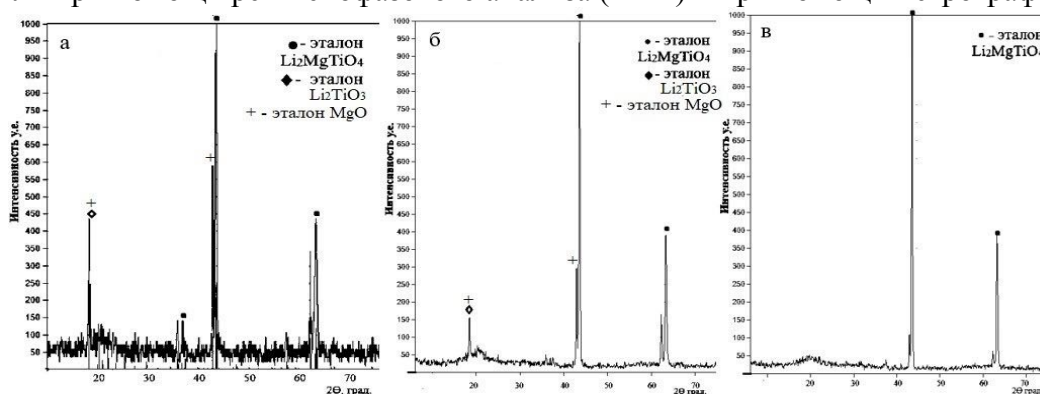


Рис. 1. Результаты РФА порошков $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ после синтеза при:

а) 850 °С; б) 900 °С; в) 950 °С

По результатам РФА (рис.1, а), фаза $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ образуется уже при температуре 850 °С, но также присутствуют вторичные фазы: Li_2TiO_3 и остаточный MgO . Соотношение полученных фаз 85:10:5. С повышением температуры до 900 °С (рис.1, б) доля вторичных фаз снижается за счёт взаимодействия Li_2TiO_3 и MgO . При температуре 950 °С (рис. 1, в) наблюдается наличие только трёхкомпонентного соединения $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$.

В ходе проведенного исследования установлено, что фазу $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ можно получить уже при 850 °С, однако в этом случае наблюдается наличие вторичных фаз. При повышении температуры синтеза до 950 °С искомая фаза формируется в полном объёме. Таким образом, оптимальными условиями синтеза фазы $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ следует считать 950 °С при выдержке 4 часа.

Литература

1. Кондратюк Р. LTCC-низкотемпературная совместно обжигаемая керамика //Наноиндустрия. 2011. №. 2. С. 26.
2. Zhou H. et al. Effect of raw materials pretreated by physical grinding method on the sintering ability and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ ceramics //Journal of Alloys and Compounds. 2018. Iss. 731. P. 839-843.

Исследование влияния времени проработки под током гомогенной мембраны на степень развития электроконвекции

Пономарь М.А., Титорова В.Д.

Студент, 1 курс магистратуры

Кубанский государственный университет,

факультет химии и высоких технологий, Краснодар, Россия

E-mail: ponomar.marie@yandex.ru

В условиях современной экологической ситуации развитие многих областей промышленности (обработка пищевых продуктов, очистка сточных вод и др.) требует совершенствования процессов разделения. Одним из факторов, увеличивающих долю полезного массопереноса в электродиализных системах с ионообменными мембранами, является электроконвекция. Она возникает вследствие действия приложенного электрического поля на пространственный электрический заряд в обедненном диффузионном слое [1]. Развитие электроконвекции зависит от степени гидрофобности поверхности, которую характеризуют углами смачивания материалов [2].

В данной работе представлены экспериментально полученные вольтамперные зависимости ионообменной мембраны CMX (Astom, Япония) в 0,01 М растворе CaCl_2 и соответствующие им углы смачивания, измеренные на поверхности мембраны, контактирующей с раствором со стороны камеры обессоливания (Рисунок 1). Методика получения вольтамперных характеристик мембран подробно описана в [3], контактные углы смачивания получены методом покоящейся капли.

Вольтамперные зависимости мембраны CMX имеют форму, описываемую во многих источниках. Однако отмечено, что с увеличением времени проработки мембраны под воздействием электрического поля, так называемый участок «плато» на вольтамперной зависимости удлиняется. Известно [2], что степень развития электроконвекции может зависеть от заряда поверхности, к которой поступает раствор, а также степени ее гидрофобности. При превышении предельной плотности тока определяющим является второй фактор. В эксперименте показано, что уменьшение угла смачивания мембраны в процессе проработки под током ведет к увеличению порогового скачка потенциала, при котором начинает развиваться неравновесная электроконвекция по механизму Рубинштейна-Зальцмана.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-49-00009.

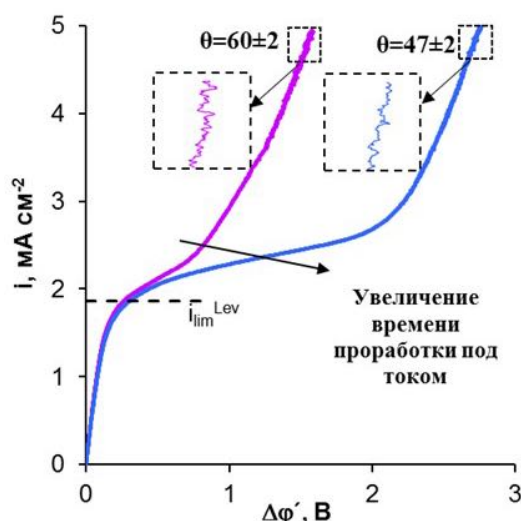


Рисунок 1 – Вольтамперные зависимости мембраны CMX, полученные при различном времени проработки ее в электрическом поле, и соответствующие им углы смачивания, измеренные на поверхности, контактирующей с камерой обессоливания электродиализатора.

1. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / Belashova E.D. [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2012. – V. 59. – P. 412-423.
2. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / Nebavskaya K.A. [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2017. – V. 523. – P. 36-44.
3. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / Belova E.I. [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 27. – P. 13458-13469.

**Влияние структуры базальтов на механические свойства волокон на их основе****Попов С.С., Гутников С.И.***Студент, 6 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: nobko32@yandex.ru*

Горные породы являются перспективным сырьем для получения стеклянных непрерывных волокон на их основе. Природные базальтовые породы, пригодные для производства волокна, могут иметь различный фазовый состав. Средний фазовый состав для всех 14 изученных месторождений природных базальтов составил (в мас.%): Тектосиликаты - 60,2, филлосиликаты - 7,1, иносилкаты - 29,2, несосилкаты - 1,5, прочие - 2,0. В изученных природных породах основной компонент - тектосиликаты. Массовая доля каркасных алюмосиликатов находится в пределах от 16,5 до 93,3 мас.%. Второй основной компонент базальтов - иносилкаты. Массовое содержание цепочечных алюмосиликатов находится в диапазоне от 6,0 до 58,0 массовых процентов.

Температура плавления базальтовых пород зависит от их химического состава. Обычно она находится в диапазоне от 1400 до 1500 °С. При одинаковых условиях получены серии проб БНВ на основе 14 различных месторождений базальта. По данным рентгеновской дифракции все полученные образцы аморфны. Предел прочности экспериментального БНВ варьируется в диапазоне от 1495 до 3380 МПа. Модуль упругости находится в диапазоне от 58,2 до 78,7 ГПа. Наихудший предел прочности волокна в этой серии составил 2175 МПа. Среднее значение предела прочности на разрыв для серии BCF составляло около 2900 МПа, а максимальное значение прочности нити на растяжение составляло 3370 МПа.

Таблица. 1. Зависимость механических характеристик от структуры минералов

Образец	Ma	NBO/T	σ	E	Текто	Фило	Ино	Незо	Другие
Ед.изм.			<МПа>	<ГПа>	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %
BCF 1	5.0	0.209	2020	66.7	56.8	0	37.9	0	5.3
BCF 2	6.5	0.080	2340	74.1	61.1	7.4	28.8	0	2.7
BCF 3	3.9	0.288	2145	73.5	50.4	4.1	45.5	0	0
BCF 4	3.9	0.244	2210	72.6	38.8	16.1	45	0	0
BCF 5	3.9	0.168	2210	78.7	16.5	18.1	58	7.1	0
BCF 6	5.5	0.121	2860	60.6	74.7	0	17.5	4.1	3.6
BCF 7	3.5	0.263	1495	68.5	60.9	20.1	17.2	0	1.7
BCF 8	8.3	0.025	2574	58.2	93	1	6	0	0
BCF 9	6.2	0.078	2730	73.0	70.9	17.4	11.7	0	0
BCF 10	8.5	0.046	2834	65.4	57	0	35.7	0	7.3
BCF 11	8.0	0.063	2470	63.4	82.2	0	14.4	0	3.4
BCF 12	7.1	0.000	3380	64.9	61.6	9.3	19.1	10	0
BCF 13	5.4	0.017	3211	59.8	53.5	0	44.8	0	1.7
BCF 14	5.7	0.115	3133	68.1	65	6.3	26.5	0	2.2

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-29-17068.



**Оценка возможности использования шинного регенерата в составе термопластичных вулканизатов и резин****Потапов О.А., Миннегалиев И.И., Панфилова О.А., Охотина Н.А., Вольфсон С.И.***Студент, 3 курса бакалавриата**Казанский национальный исследовательский технологический университет, факультет технологии полифункциональных материалов, Казань, Россия**E-mail: olegpotapov00@gmail.com*

В настоящее время остро стоит вопрос утилизации изношенных резиновых изделий, таких как автомобильные шины, конвейерные ленты, резиновые рукава. Самым массовым отходом являются изношенные покрышки, поскольку в сравнении с прочими резинотехническими изделиями их производство является наиболее крупнотоннажным. Из 1 тонны отходов автомобильных шин можно выделить около 750 кг резины, 150 кг текстильных волокон и 30-40 кг металлокорда. Поэтому представляет большой интерес изучение возможности частичной или полной замены каучука в составе различных полимерных композиций на шинный регенерат, получаемый из измельченной в крошку шинной резины в результате сложных механохимических процессов.

Нами были начаты исследования по возможности замены каучука на шинный регенерат, полученный из протекторной части покрышки, в составе стандартных резиновых смесей и термопластичных вулканизатов (ТПВ) на основе изопренового каучука СКИ-3 и полипропилена (ПП).

На первом этапе работ в смесительной камере пластикордера Брабендер при температуре 170 °С были изготовлены ТПВ на основе регенерата, каучука СКИ-3 и ПП при соотношении СКИ-3: регенерат: ПП = 49:21:30 и 21:49:30). В систему также вводили компоненты эффективной серно-ускорительной вулканизирующей системы, а дозировку компонентов пересчитывали на содержание каучука. На пластограмме приготовления ТПВ, содержащего 49 % СКИ-3, наблюдался четкий пик, соответствующий протеканию процесса вулканизации. Для ТПВ, содержащего 21 % СКИ-3, вулканизация шла медленнее. Далее с помощью экструзионной приставки с плоскощелевой головкой были получены образцы композиций для испытаний в виде лент. В образцах даже визуально были различимы крупные включения и поры. Деформационно-прочностные свойства композиций приведены в табл.

Таблица – Результаты испытаний ТПВ различного состава

Показатели	СКИ-3: регенерат: ПП = 49:21:30	СКИ-3: регенерат: ПП = 21:49:30
σ_p , МПа	4,5	4,0
$\varepsilon_{отн}$, %	170	40
σ_p – условная прочность при растяжении; $\varepsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве		

Из данных табл. видно, что образцы обладают низкой прочностью и эластичностью. Попытка удаления летучих веществ и влаги из регенерата путем вакуумирования в термошкафу с вакуум-отсосом привела к небольшому увеличению прочности композиций (с 4.5 до 6.5 МПа для СКИ-3: регенерат: ПП = 49:21:30 и с 4.0 до 5.5 МПа для СКИ-3: регенерат: ПП = 21:49:30). Поры и визуально различимые дефекты в образцах сохранялись.

Также была изготовлена стандартная резиновая смесь, в которой каучук СКИ-3 был полностью заменен на регенерат. Испытание на реометре при температуре 160 °С показало протекание процесса вулканизации. После вулканизации в электропрессе были получены гладкие, блестящие резиновые пластины. Согласно результатам испытаний, условная прочность при растяжении составила 5,4 МПа, относительное удлинение при разрыве – 160 %.

Исследования возможности частичной или замены каучука в составе полимерных композиций на регенерат автомобильных шин будут продолжены.



**Термическое разложение вторичного полипропилена, наполненного
алюмосиликатными микросферами****Псянчин А.А.¹, Захарова Е.М.¹, Захаров В.П.²***Аспирант, 2 год обучения*¹*Башкирский государственный университет,
химический факультет, Уфа, Россия*²*Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
Уфа, Россия**E-mail: artps96@yandex.ru*

В настоящее время модификация и наполнение вторичного пластика часто встречается в промышленности для удешевления и улучшения эксплуатационных свойств материала [1]. Наполнителями чаще всего представляют собой химически инертные соединения, устойчивые к воздействию кислот и щелочей [2]. Алюмосиликатные микросферы (АСМ) являются продуктом сжигания угля, имеют регулярные размеры частиц (диаметр порядка 100 мкм), что позволяет рассматривать их как перспективные наполнители для термопластов.

Целью настоящей работы являлось изучение термической стабильности полимерных композитов на основе вторичного полипропилена, наполненного частицами АСМ.

Для решения поставленной цели использовали термогравиметрический анализ (ТГА) на термоанализаторе «TG 209 F1 Libra» («NETZSCH», Германия) в интервале температур 25–1050 °С, при динамическом нагреве со скоростью 20 °С/мин в среде воздуха.

Содержание алюмосиликатных микросфер составило: 2, 5, 10 массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. полипропилена. В работе использовали вторичный полипропилен, представляющий собой дробленый материал из некондиционных пластмассовых изделий, производимых методом литья под давлением.

При введении в полипропилен 2 и 5 м.ч. АСМ понижается температура начала разложения и потери массы образца на 5% (T_n и T_5), однако, при дальнейшем увеличении степени наполнения до 10 м.ч. указанные параметры повышаются. Температура, соответствующая максимальной скорости потери массы (T_{max}), для образцов с 2-10 м.ч. АСМ несколько ниже, по сравнению с вторичным полипропиленом. Наполнение композита неорганическими частицами приводит к повышению массы остатка, оставшегося после нагрева выше 600°С.

Таблица. Результаты термогравиметрического анализа полимерных композитов.

Содержание АСМ, м.ч.	T_n , °С	T_5 , °С	T_{max} , °С	Остаток при 600°С, %
0	235	269	454	4,5
2	224	246	447	9,3
5	203	228	444	9,4
10	221	241	443	15,0

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZWU-2020-0027).

Литература

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008.
2. Кулезнев В.Н. Функциональные наполнители для пластмасс. / Под ред. М. Ксантоса. СПб.: Научные основы и технологии, 2010.





Синтез и структурные характеристики тонкопленочных мультиферроидных материалов на основе гексагонального феррита лютеция

Ратовский В.Ю., Нугаард Р.Р.

Студент 4 курса бакалавриата

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: vratovskiy@bk.ru

Гексагональный феррит лютеция ($h\text{-LuFeO}_3$) – фаза, доступная в форме тонких пленок, благодаря явлению эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентных монокристаллических подложках. Это соединение интересно тем, что представляет собой мультиферроик 2-го типа, т.к. одновременно обладает связанными между собой ферромагнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями. Возможность управления поляризацией приложением магнитного поля и наоборот открывает новые возможности в создании устройств сверхплотной записи информации и чувствительных датчиков магнитного поля. Проблема заключается в том, что спины в решетке $h\text{-LuFeO}_3$ образуют симметричный треугольный мотив в плоскости ab , что приводит к антиферромагнетизму. Однако, в недавних работах показано, что магнитный момент $h\text{-LuFeO}_3$ может быть сильно увеличен с помощью допирования индием[1], никелем[2] или цирконием. Кроме того, способность $h\text{-LuFeO}_3$ образовывать слоистые эпитаксиальные гетероструктуры с ферримагнитными шпинелями (например, Fe_3O_4), может послужить основой для создания композитных мультиферроиков с высоким коэффициентом магнитоэлектрической связи. Исходя из сказанного выше, цель данной работы была сформулирована следующим образом: получить тонкие пленки $h\text{-LuFeO}_3$, допированные никелем и цирконием, а также тонкопленочные гетероструктуры $h\text{-LuFeO}_3(001)/\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ на (111) и (100) плоскостях монокристаллического YSZ, изучить их структурные характеристики и (в дальнейшем) магнитные свойства.

Осаждение пленок проводили при 900°C методом MOCVD низкого давления в установке с вертикальным горячестеночным реактором и с принципиально новым питающим устройством, основанном на протяжке хлопчатобумажной нити через раствор прекурсора и дальнейшем испарении последнего с переносом его паров в зону осаждения. В качестве прекурсоров были использованы хелатные комплексы Lu, Fe, Ni и Zr с дивалоилметаном, растворителем служил толуол, газом-носителем – аргон. Непосредственно на входе в реактор в газовую смесь аргона с парами прекурсоров вводился кислород в заданной пропорции. Допирование проводилось двумя способами: градиентно и равномерно. В первом случае прекурсор допанта постепенно добавляли в раствор с исходной смесью прекурсоров через определенные отрезки времени, чем обеспечивался градиент его концентрации по толщине пленок. Во втором случае – осаждение проводилось с использованием раствора прекурсоров, в котором уже содержалось нужное количество допанта.

Результаты рентгеновской дифракции всех полученных пленок подтверждают их эпитаксиальность и соответствие фазового состава желаемому. При этом рефлексы $h\text{-LuFeO}_3$ на дифрактограммах образцов, допированных никелем и цирконием, смещены к меньшим значениям углов, что говорит об увеличении параметра c , что, в свою очередь, говорит о том, что как в случае никеля, так и в случае циркония, допирование происходило в подрешетку железа.

Литература

1. J. Liu, T. L. Sun, X. Q. Liu, H. Tian, T. T. Gao. A Novel Room-Temperature Multiferroic System of Hexagonal $\text{Lu}_{1-x}\text{In}_x\text{FeO}_3$. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. №28(13). p. 1–10.
2. P. Suresh, K. Vijaya Laxmi, and P. S. Anil Kumar. Enhanced room temperature multiferroic characteristics in hexagonal $\text{LuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.3$) nanoparticles. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018, №448. p. 117–122.





Анализ влияния газообразователя на физико-механические свойства пеноматериалов на основе полиакриламида

Родин А.С.

Студент, 4 курс бакалавриата

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), факультет химической и биотехнологии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andrearodin@mail.ru

Исследовано влияние газообразователя на физико-механические характеристики пенополиимидов на основе полиакриламида марки ПАА серии АК-631 марки Н-150 ТУ 2216-010-55373366-2007 (молекулярная масса – 8-12 МДа). В качестве вспенивающегося агента использовалась щавелевая кислота, модифицирующей добавкой выступала дистиллированная вода.

Кажущаяся плотность (ρ , кг/м³) полученных пенополимеров была определена по ГОСТ 409-77. Разрушающее напряжение при сжатии (σ , МПа) было изучено согласно ГОСТ 23206-78 на универсальной разрывной машине Shimadzu AG-X Plus 50 kN.

Анализируя полученные данные (рисунок 1), можно сделать вывод о том, что увеличение содержания газообразователя в композициях увеличивает плотность и прочность образцов. Это связано с увеличением закрытопористых ячеек в ограниченном объёме, за счет разложения газообразователя на углекислый газ и воду. Введение менее 8 массовых частей (масс.ч.) газообразователя приводит к тому, что образец практически не вспенивается. Введение более 16 масс.ч. ведет к разрушению закрытых ячеек, что сказывается на ухудшение физико-механических характеристик.

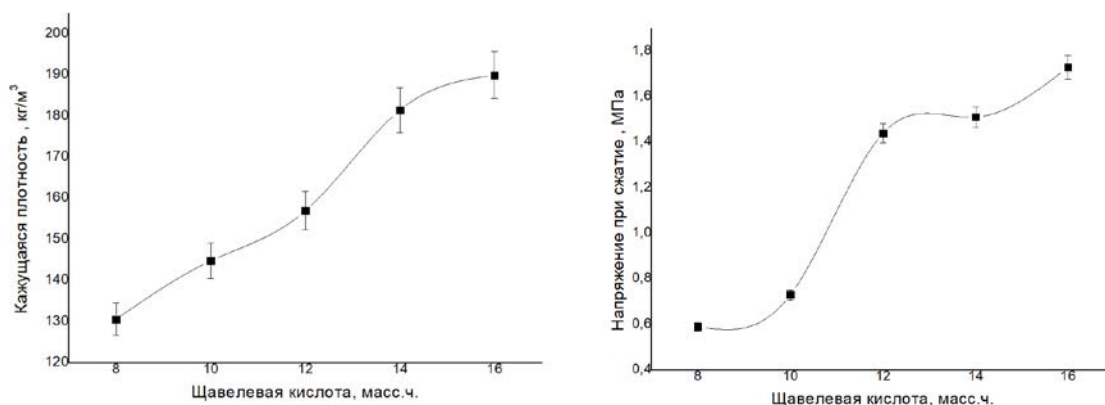


Рисунок 1 – Физико-механические свойства полученных пенополиакрилимидов

Литература

1. Литосов Г.Э. Модификация полиакриламида гидроксил- и карбоксилсодержащими соединениями / Г.Э. Литосов, И.М. Дворко, Н.А. Лавров, Н.А. Чистяков, А.А. Муравский // Пластические массы. — 2020. — № 5-6. — С. 25-28.





Покрытия на основе пленкообразующего для катодного электроосаждения отечественного производства

Родионова Н.А.,¹ Чурилов Ю.В.,¹ Должанская А.М.,¹ Силаева А.А.,¹ Квасников М.Ю.¹

Студент, 4 курс бакалавриата

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет нефтегазохимии и полимерных материалов, Москва, Россия

E-mail: dgungrik@mail.ru

Электроосаждение - процесс образования покрытий под действием электрического тока. Чтобы лакокрасочный материал осаждался на катоде, в его состав должны входить аминогруппы, которые в кислой среде протонируются, формируя таким образом нерастворимое в воде покрытие. Последующие процессы осмоса и синерезиса приводят к формированию на поверхности катода плотного покрытия, которое при последующем высокотемпературном отверждении образует трехмерную сшитую структуру. Покрытия, полученные этим методом, обладают наилучшими защитными свойствами с точки зрения защиты подложки на единицу толщины. Этот метод применяется повсеместно, для окраски сложнопрофильных изделий, в частности в машиностроении [1].

Большинство материалов промышленного применения для катодного электроосаждения поставляется в Россию иностранными компаниями, такими как PPG, BASF, Henkel, Axalta и другие, а теоретические основы синтеза пленкообразующего и технологий изготовления композиций отсутствуют в научной литературе. Данная работа посвящена разработке отечественного материала для катодного электроосаждения.

Существуют два основных вида материалов для катодного электроосаждения: модифицированные полиакрилаты и эпоксиаминные соединения с блокированными изоцианатами. Наиболее коррозионностойкими пленкообразователями, осаждаемыми на катоде, являются композиции на основе эпоксиаминного аддукта (ЭАА) и блокированных полиизоцианатов.

В качестве исходных компонентов для синтеза ЭАА были выбраны низкомолекулярная эпоксидная смола и диэтаноламин [2]. Для подбора оптимальных компонентов блокированного полиизоцианата, были проведены эксперименты с участием различных диизоцианатов и блокирующих агентов. На основе синтезированного нами ЭАА были разработаны черные пигментные пасты разных составов, с добавлением двух видов саж и функциональных наполнителей. Составлены композиции на основе пигментных паст и импортной эмульсии пленкообразующего. Композиции отличаются массовым содержанием пигментной пасты в эмульсии, которая доведена до необходимой концентрации по массовой доле нелетучих веществ. Исследованы защитно-декоративные свойства полученных покрытий в зависимости от количества пигментной пасты относительно эмульсии и состава пасты. Таким образом, впервые были получены покрытия методом катодного электроосаждения на основе ЭАА, разработанного в РХТУ имени Д.И. Менделеева, которые обладают высокими защитными и декоративными характеристиками. В дальнейшем планируются работы по созданию пигментных паст других цветов на основе ЭАА, синтезированного в РХТУ имени Д.И. Менделеева, а также получение эмульсии пленкообразующего.

Литература

1. Квасников М.Ю., Замшин В.А., Кудло В.Л., Ильина Н.С., Чинов В.М., Непочатов В.В. Новая технология получения электрофоретического покрытия на деталях вертолета, эксплуатирующийся в условиях фреттинг-коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2019, Т. 4. с. 49–56.
2. Чурилов Ю.В., Квасников М.Ю., Точилкина Е.О., Должанская А.М. Гидрофильные свойства эпоксиаминных смол для применения в лакокрасочной промышленности. // *Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. материалов II научно-технической конференции*. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА. 2020. 196 с.



Разработка и исследование высокоэффективных полиамид-имидных мембран для первапорации, модифицированных слоистыми перовскитами

Ростовцева В.А., Пулялина А.Ю.

Аспирант, 4 год

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.rostovtseva@spbu.ru

Метод первапорации известен как “зеленая” альтернатива традиционным процессам, применяемым для разделения, выделения и концентрирования водно-органических и органических жидких смесей. Перапорация (или испарение через мембрану) — это мембранный метод разделения, особенно эффективный в случае разделения близкокипящих и азеотропных смесей, поскольку позволяет значительно снизить потребность в энергии и дополнительных компонентах.

Ключевое значение для эффективности процесса имеет выбор мембранного материала. Полимерные мембраны привлекли большое внимание исследователей в области методов мембранного разделения из-за их высокой стабильности и низкой стоимости. Учитывая преимущества полимерных мембран, включение неорганических наночастиц в полимерную матрицу может быть интересным решением для разработки мембран с улучшенными эксплуатационными и транспортными свойствами, так как модификация мембран может повлиять на характер поверхности мембран и структуру пленок.

Основной целью было комплексное исследование мембран с добавлением перовскитоподобных слоистых оксидов в матрицу на основе полиамид-имида (Рисунок 1). Особое внимание было уделено исследованию структур гибридных мембран методами СЭМ и ЭДС, которые выявили различный состав верхней и нижней поверхностей перовскитсодержащих мембран. Оценено влияние неорганических модификаторов на термические свойства, гидрофильность поверхности и плотность пленки. Транспортные свойства и свойства разделения были исследованы в процессе первапорации при разделении воды/органических веществ.

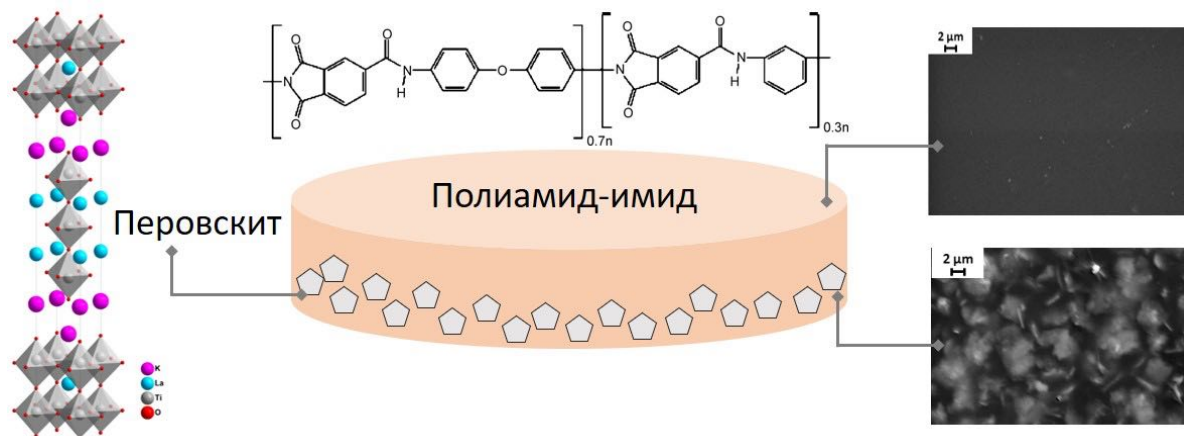


Рисунок 1 – Схема мембраны ПАИ/Перовскит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований [грант 19-33-90048]. Было использовано оборудование Ресурсный центров СПбГУ: РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Криогенный отдел», Образовательный РЦ по направлению Химия, Междисциплинарного РЦ по направлению «Нанотехнологии».

Синтез нанокolloидных чернил на основе положительно и отрицательно заряженных латексных наночастиц для 3D печати

Рябченко Е.О.¹, Стаценко Т.Г.¹, Кривошапкина Е.Ф.¹, Морозова С.М.¹, Мальцева Е.С.¹
Кумачева Е.Э.^{1,2}

Студент, 1 курс магистратуры

¹ Университет ИТМО, международный научный институт "Растворная химия передовых материалов и технологий", Россия, Санкт-Петербург

² Department of Chemistry University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ryabchenko@scamt-itmo.ru

На сегодняшний день подделка товаров народного потребления является серьезной экономической проблемой. Производители по всему миру теряют 10-15% своих доходов из-за подделок и мошенничества. В связи с этим крайне востребованы новые материалы для защиты идентификационных документов, кредитных карт и этикеток для аутентификации является активной областью исследований.

Один из перспективных методов - печать оптически-активных структур на основе латексов. Использование метода 3D печати расширяет диапазон применения материалов, позволяя наносить изображения на геометрически сложную поверхность [1,2].

Новизна данной работы состоит в получении нового типа чернил для 3D печати на основе положительно и отрицательно заряженных латексов.

В качестве мономера для получения латексов, был выбран этил-метакрилат (EtMa) из-за его хорошей совместимости с красителями и коммерческой доступности. В качестве красителей-модификаторов, мы выбрали флуоресцеин акрилат (зеленый) и 9-винилантцен (синий). Схема синтеза описана на рис. 1.



Рис. 1. Схема синтеза латексных наночастиц

При определенных соотношениях положительно и отрицательно заряженных частиц образуется гель с реологическими параметрами, подходящими для экструзионной 3D печати. Полученные чернила за счет включения в их структуру флуоресцентных красителей на основе антрацена и флуоресцеина могут излучать свет при облучении 380 нм и 480 нм.

На основе полученных чернил были напечатаны на 3D-пневмопринтере Cellink Bio X различные паттерны: - инь-янь, узор «Bird Fish», созданный художником М. Эшером и штрих-код.

Исследование показали, что разработанные нанокolloидные чернила являются перспективным материалом для защитной 3D-печати из-за своих свойств. В дальнейшем, нами планируется проведение печати на различных подложках, включая поверхности со сложной геометрией.

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Министерства Науки и Высшего образования Российской Федерации (Проект №075-15-2019-1896)

Литература

1. E. Kumacheva et al, Polymer nanostructured material for the recording of biometric Features // Journal of Material Chemistry, 2007, 17, 523–526
2. Xin W, 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective // Composites Part B 110 (2017) 442-458



Очистка биодизельного топлива с использованием глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина и глицерина

Сенина А. А., Самаров А. А., Тойка М. А.

Студент, 2 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: alinasenina77@gmail.com

Сегодня сохранению окружающей среды придается большое значение. В условиях развития экологически чистых видов топлива таких, как биодизель, важной проблемой становится разработка и оптимизация методов его производства и очистки. Ее решение будет способствовать уменьшению стоимости производства продукта, сокращению выбросов в окружающую среду токсичных веществ, а самое главное, достижению высокой чистоты и качества биодизельного топлива.

Наиболее распространенным методом получения биодизеля является реакция переэтерификации растительных масел с метанолом (реже этанолом), катализируемая щелочью или кислотой. В результате этой реакции образующиеся эфиры жирных кислот являются основой биодизеля, а глицерин - побочным продуктом [1]. Присутствие глицерина в топливе инициирует образование копоти на форсунках двигателя, что ведет к его неисправности, а также приводит к выбросу в окружающую среду опасного для здоровья человека акролеина. Поэтому, одним из наиболее серьезных препятствий для использования биодизеля в качестве альтернативного топлива являются сложные и дорогостоящие процессы очистки в процессе его производства. Трудности, связанные с разделением побочного продукта глицерина и других непрореагировавших реагентов, обуславливают необходимость разработки новых, эффективных и низкочастотных процессов разделения [2].

Одним из эффективных методов решения проблемы является экстракция побочных продуктов с использованием глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина и глицерина. Такая система позволит существенно улучшить качество биодизеля и добиться его чистоты более 98% [3].

В настоящей работе был проведен синтез сложных эфиров жирных кислот (биодизеля) из подсолнечного масла и метанола с катализатором КОН. Для оценки влияния состава DES на эффективность экстракции были исследованы смеси биодизеля со сложными эфирами метилацетатом, метилбутиратом, метилпропионатом, этилацетатом, этилбутиратом и этилпропионатом с DES с соотношением холин хлорид : глицерин = 1:2, 1:1.8, 1:1.6, 1:1.4. Биодизель смешивали с DES в соотношениях 1,5:1, 1,25:1, 1:1, 0,75:1, 0,5:1. Для оценки влияния состава DES на эффективность экстракции было проведено смешение сложных эфиров метилацетата, метилбутирата, метилпропионата, этилацетата, этилбутирата и этилпропионата с DES с соотношением холин хлорид : глицерин = 1:2, 1:1.8, 1:1.6, 1:1.4. В работе также обсуждено влияние состава DES на вязкость и плотность экстрагента. Анализ систем проводили методами ядерного магнитного резонанса и хромато масс-спектрометрии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (проект № 20-73-10007), Российскому научному фонду (грант № 19-73-00092) и Совету по грантам Президента РФ (Грант Президента РФ МК-1288.2020.3).

Литература

1. Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. Bioresour. Technol., 2007, 98 (9), 1724–1733
2. А. Самаров, А. Тойка, М. Тойка. Фазовые равновесия в системах спирт–эфир с глубокими эвтектическими растворителями на основе хлорида холина при 293.15 и 313.15 К. Теоретические основы химической технологии, 2021, том 55, № 2, с. 1–11
3. Leung, D. Y. C., Wu, X., & Leung, M. K. H., Applied Energy, 2010, 87(4), 1083–1095.





Изучение биоминерализации фосфатов кальция в присутствии оптически активных молекул

Серых Т.А., Бадретдинова В.Т.

Студент, 1 курс магистратуры

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: serykh@infochemistry.ru

В настоящее время влияние аминокислот, витаминов, гормонов и микроэлементов на формирование костной ткани до конца не изучено. Известно, что эти питательные вещества играют важную роль в обмене веществ, участвуют в процессе формирования и модификации костной ткани, а также изменяют уровень различных гормонов. Однако до сих пор неизвестно, как необходимые питательные вещества, гормоны, альфа-аминокислоты и вещества, участвующие в обменных процессах, влияют на дифференцировку и пролиферацию костных клеток. В связи с этим изучение формирования биоминералов в организме человека в присутствии различных аминокислот, витаминов и гормонов является актуальной задачей [1,2]. Известно, что оптимальное потребление незаменимых альфа-аминокислот и метаболически активных веществ является обязательным условием для поддержания здоровья костей [3].

В связи с этим целью наших исследований является изучение фундаментальных процессов формирования костной ткани в присутствии альфа-аминокислот и метаболически активных веществ.

Объектами исследования являлись образцы с выращенными в тонком слое кольцами Лезиганга из фосфатов кальция с добавлением альфа-аминокислот. В качестве метаболически активных веществ были выбраны L-глутаминовая и L-аскорбиновая кислоты.

Биосовместимость полученных образцов оценивали с помощью C2C12. В качестве контроля использовали образцы со сформированными в агаре фосфатами кальция без добавок. Количество клеток рассчитывали по методу ANOVA, $p < 0,1$.

Таким образом, было выявлено, что при добавлении L-аскорбиновой и L-глутаминовой кислот в систему происходит изменение формы клеток и наблюдается более интенсивный рост. Кроме того, обнаружено, что кольца с добавками разрушаются через 3 дня при культивировании клеток, тогда как контроль остается стабильным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ гранта № 19-79-10244.

Литература

1. Hood, M. A., Landfester, K., & Muñoz-Espí, R. (2014). The Role of Residue Acidity on the Stabilization of Vaterite by Amino Acids and Oligopeptides. *Crystal Growth & Design*, 14(3), 1077–1085.
doi:10.1021/cg401580y
2. Ustriyana, P., Harmon, E., Chen, K., Michel, F. M., & Sahai, N. (2020). Oligo(L-Glutamic Acids) in Calcium Phosphate Precipitation: Chain Length Effect. *The Journal of Physical Chemistry B*.
doi:10.1021/acs.jpcc.0c01689
3. Habraken, W., Habibovic, P., Epple, M., & Bohner, M. (2016). Calcium phosphates in biomedical applications: materials for the future? *Materials Today*, 19(2), 69–87.
doi:10.1016/j.mattod.2015.10.008





Высокоэнергетический подход к синтезу каталитических систем на основе вермикулита

Синицын А.П., Мельников А.А.

Студент 1 курса магистратуры

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

E-mail: sapsan.7604@gmail.com

Одной из основных современных задач является направленный синтез каталитических систем с целью получения материалов с заданными функциональными свойствами и обеспечение их эксплуатационной устойчивости. Наиболее перспективными являются высокоэнергетические методы воздействия, такие как: механохимическая активация, ультразвуковая, и плазмохимические обработки и др. [1], характеризующиеся высоким потенциалом для создания экологически безопасных способов очистки газовых выбросов и стоков от высокотоксичных соединений. Важным являются параметры получаемых материалов: необходимое количество поверхностных активных центров, развитая пористая структура, которая имеет как широкие транспортные поры, так и микропористость, а также прочные контакты в агрегатах и агломератах частиц. В связи с этим, исследования в области разработки новых эффективных каталитических систем методами высокоэнергетического подхода актуальны. При этом большое количество исследований посвящено поиску и изучению поведения органических или неорганических материалов природного происхождения, обладающих потенциалом для каталитической способности, при этом распространенных и недорогих. К таковым относится и вермикулит, однако для продуктивного применения необходимо модифицирование его структуры.

В данной работе катализаторы на основе вермикулита с добавлением промотирующей добавки Zr в количестве 1÷10 мас.% готовили в процессе совместной МХА в вибрационной ролико-кольцевой мельнице (VM-4) в течение 5÷60 мин, прокаливали при $T=450\div 650^{\circ}\text{C}$ и подвергали плазмохимической обработке в реакторе диэлектрического барьерного разряда (ДБР). В результате проведенных испытаний определены свойства поверхности синтезированных материалов методами термопрограммируемого анализа; исследован генезис фазовых и структурных превращений, протекающих при МХА и ПХО; установлены кинетические закономерности разложения органических соединений в совмещенных плазменно-каталитических процессах. процесс совместной механической активации можно разделить на три этапа. Доказано, что на первой стадии МХА происходит измельчение и дегидратация вермикулита, с последовательным образованием однослойной и двухслойных фаз, сопровождающаяся уменьшением параметров кристаллической решетки и соответственно объема элементарной ячейки. На втором этапе наблюдается увеличение объема элементарной ячейки, связанное с внедрением атомов циркония и распределением его в кристаллической решетке вермикулита. Третий этап связан с протекающими процессами пластической деформации кристаллической без существенного изменения объема элементарной ячейки. При этом совместная МХА и ПХО приводят к увеличению удельной поверхности образцов с 25 до 75 м²/г, изменению кислотно-основных свойств поверхности.

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

Литература

1. Baláž P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008, p.103-129. ISBN: 978-3-540-74854-0.



**Синтез феррата(VI) в мобильной установке для очистки воды****Сироткин А. Г. Д., Ярошенко С.В.***Студент, 2 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: st077022@student.spbu.ru*

Феррат(VI) является сильным окислителем в водных средах. Восстанавливаясь, феррат(VI) превращается в гидроксид железа(III), который в свою очередь обладает свойствами коагулянта. Эти два обстоятельства обуславливают высокий интерес к феррату(VI) как к реагенту для очистки воды. Кроме того, множество исследований показывают, что использование феррата(VI) при водоочистке не приводит к образованию токсичных побочных продуктов окисления, что характерно для процессов хлорирования и озонирования. Поэтому в современной научной литературе феррат(VI) часто называют «зелёным реагентом» [1].

Среди существующих способов синтеза феррата(VI) наиболее простым, безопасным и легко автоматизируемым методом является электролизный способ синтеза. Мы синтезировали раствор феррата(VI) натрия путём электролизного растворения железных анодов в водном растворе щёлочи. Было показано, что синтезированные растворы непригодны для хранения и транспортировки из-за низкой стабильности феррата(VI): за 4 часа при комнатной температуре концентрация феррата уменьшается на четверть, за месяц хранения при +4°C и при -18°C – на треть. Поэтому в рамках международного научного проекта «OneDrop» мы создаём мобильную установку для очистки воды, сердцем которой является электролизёр для непрерывного синтеза феррата(VI) на месте его потребления.

Разработанный электролизёр состоит из трёх камер – двух катодных и одной анодной. Камеры разделены между собой катионообменными мембранами. В качестве материала катодов используется нержавеющая сталь, в качестве материала анодов – электротехническая сталь с высоким содержанием кремния. Напряжение питания электролизёра - от 2,9 до 3,5 В, плотность тока на аноде от 400 А/м² до 500 А/м². Электролитом был выбран 20%-й водный раствор NaOH. Эффективный объём анодной камеры составляет 120 мл и равен суммарному эффективному объёму двух катодных камер. Обновление раствора электролита производится при помощи системы перистальтических насосов со скоростью 4 мл/мин. Корпус электролизёра изготовлен из полипропилена методом 3D-печати. За час работы электролизёра в указанных условиях в среднем синтезируется 3 г феррата(VI) натрия.

Для измерения концентрации синтезируемого раствора феррата(VI), и, соответственно, для контроля эффективности работы электролизёра, были разработаны два датчика – амперометрический и фотометрический. Проточный фотометрический датчик установлен на выходе из электролизёра, перед ёмкостью для сбора синтезированного раствора. Камера фотометрического датчика изготовлена из оптически прозрачного полипропилена, длина оптического пути – 2 мм. Фотометрирование производится при длине волны 510 нм. Амперометрический датчик установлен непосредственно в анодной камере электролизёра и представляет из себя двухэлектродную систему. Рабочим электродом служит платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод. Потенциал детектирования - +650 мВ.

В докладе также будут представлены результаты использования синтезированного феррата(VI) для очистки воды от фармацевтических препаратов и тяжёлых металлов.

Литература

1. Diwakar Tiwari and Seung-Mok Lee. Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical, Waste Water - Treatment and Reutilization. InTech. 2011.



**Антиоксидантные свойства токоферола (витамина Е), инкапсулированного в амфифильные сополимеры N-винилпирролидона с (ди)метакрилатами****Скрипец Ю.А.^{1,2}, Игнатьев В.М.^{1,2}, Солдатова Ю.В.¹**

студентка, 3 курс специалитета

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерииE-mail: skripets.skripets@yandex.ru

Цель работы - получение водорастворимых форм токоферола (ТФ) путем его инкапсулирования в амфифильные сополимеры N-винилпирролидона (ВП) с (ди)метакрилатами и исследование их антиоксидантной активности *in vitro*. Амфифильные сополимеры, представляющие собой 3D-структуры с малополярным ядром из метакрилатных фрагментов и полярной оболочкой из ПВП цепей, синтезированы с помощью радикальной сополимеризации ВП с гексилметакрилатом и диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в качестве разветвителя. В результате солюбилизации жирорастворимого соединения полимерными частицами получены наноразмерные структуры, загруженные 1-5 мас.% ТФ. Их поведение в водных буферных растворах изучено методом динамического рассеяния света и определены гидродинамические радиусы рассеивающих центров в зависимости от температуры. Из электронных спектров поглощения водных буферных растворов наноразмерных систем определены эффективные константы связывания ТФ с тройным сополимером и линейным ПВП.

Результаты квантово-химического моделирования показывают, что молекулы ТФ способны образовывать водородные связи с донорными группами метакрилатных звеньев гидрофобного ядра полимерной частицы. Так, длина водородной связи между ОН-группой ТФ и С=О группой звена ДМТЭГ составляет 1.931 Å (tpssh/6-31G*), что свидетельствует о ее достаточной прочности. Ориентация ТФ относительно гидрофобного хвоста ДМТЭГ позволяет предположить о возможности присоединения нескольких молекул ТФ к полимерному участку ВП-ДМТЭГ-ДМТЭГ.

Антиоксидантную активность инкапсулированного ТФ в сополимер ВП-ДМТЭГ оценивали по интенсивности перекисного окисления липидов (ПОЛ) в гомогенате головного мозга мышей *in vitro*. Интенсивность ПОЛ *in vitro* определяли по содержанию в образцах малонового диальдегида (МДА) - вторичного продукта окисления полиненасыщенных жирных кислот. В результате реакции между 2-тиобарбитуровой кислотой и свободнорадикальными продуктами ПОЛ образуется окрашенный триметиновый комплекс с максимумом поглощения при 532 нм. По экстинкции образца определялась концентрация МДА в комплексе. Обнаружено, что инкапсулированный в полимерные частицы ТФ замедляет накопление МДА и проявляет антиоксидантные свойства. Так, при концентрации 10^{-3} М в этаноле он ингибирует ПОЛ на 65 %, а в водном растворе на 51%. Изучена кинетика накопления МДА в присутствии инкапсулированного ТФ в водном растворе.

Таким образом, инкапсулированный ТФ проявляет антиоксидантную активность *in vitro*; включение в состав амфифильных биосовместимых сополимеров ВП может повысить его биодоступность и эффективность действия в составе инновационных косметических и лекарственных средств.

Работа выполнена по темам государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119071890015-6.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику, к.х.н. Курмаз С.В., старшему научному сотруднику, к.х.н. Емельяновой Н.С. и старшему научному сотруднику, к.б.н. Файнгольд И.И. за помощь в проведении работы.





Выявление оптимальных условий катодного азотирования для повышения твердости среднеуглеродистой стали

Сокова Е.В., Бесчетникова К.И., Белов Р.Д., Мухина А.К., Калинина Т.М.

Студентка, 3 курс бакалавриата

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

E-mail: ekaterina.sokova44@gmail.com

Целью работы является выявление оптимальных условий катодного электролитно-плазменного азотирования для повышения твердости среднеуглеродистой стали.

Катодному азотированию подвергались цилиндрические образцы диаметром 11 мм и высотой 15 мм в электролите, содержащем хлорид аммония (2,5–7,5% масс.) и аммиак (2,5–7,5% масс.), при температуре 650–850°C и продолжительности процесса 5–30 минут. После диффузионного насыщения образцы подвергались закалке в электролите. Хлоридно-аммиачный электролит характеризуется высоким азотным потенциалом при анодном азотировании сталей [1].

Катодное азотирование стали 45 в растворе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение 10 минут приводит к формированию нитридно-мартенситного слоя [2] толщиной до 80 мкм, максимальная микротвердость которого составляет 1015 HV, а общая толщина упрочненного слоя около 250 мкм соответственно. С увеличением продолжительности обработки до 20–30 минут толщина диффузионной зоны возрастает на 10–20 мкм, а максимальная микротвердость на 25 HV.

Изучение распределения микротвердости в поверхностном слое стали 45 после азотирования в течение 10 минут при различных температурах в электролите, содержащем 5% хлорида аммония и 5% аммиака, показало, что микротвердость 1015 HV и толщина упрочненного 250–300 мкм слоя достигаются после обработки при 750–800°C. При понижении температуры насыщения до 650–700°C толщина упрочненного слоя уменьшается на 100 мкм, а максимальное значение микротвердости на 50 HV. После азотирования при 850°C толщина упрочненного слоя и микротвердость снижаются до 100 мкм и 950 HV соответственно.

При варьировании концентраций хлорида аммония (2,5–7,5% масс.) и аммиака (2,5–7,5% масс.) и азотировании образцов при 750°C в течение 10 минут установлено, что оптимальным является состав электролита, в котором содержится 5% хлорида аммония и 5% аммиака. В этих условиях достигаются максимальная микротвердость 1015 HV в азотированном слое, толщина нитридно-мартенситного слоя 80 мкм и толщина упрочненного слоя около 250 мкм.

Изучение микротвердости образцов, азотированных при 750°C в течение 10 минут в электролитах с различной концентрацией компонентов показало, что максимальная микротвердость 1015 HV достигается после обработки в электролите, концентрация хлорида аммония и аммиака в котором составляет 5% (рис. 8).

Таким образом, катодное электролитно-плазменное азотирование стали 45 следует проводить в электролите на основе хлорида аммония (5% масс.) и аммиака (5% масс.) при 750°C в течение 10 минут и с закалкой в конце процесса. Обработка позволяет увеличить микротвердость поверхностного слоя сплава в 4 раза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

Литература

1. Белкин П. Н., Кусманов С. А. Электролитно-плазменное азотирование сталей // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017, № 7. с. 95–118.
2. Kusmanov S. A., Smirnov A. A., Silkin S. A., Belkin P. N. Increasing wear and corrosion resistance of low-alloy steel by anode plasma electrolytic nitriding // Surface and Coatings Technology. 2016, V. 307. p. 1350–1356.





Получение водорода совмещенной матричной и паровой конверсией пропан-бутановой смеси

Старостин А.Д.,^{1,2} Озерский А.В.^{2,3}

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

²ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

E-mail: SAID.2000@mail.ru

В последнее время становятся актуальными технологии, позволяющие получать водород для последующего использования в электроэнергетике и других отраслях. Совмещенная матричная и паровая конверсия углеводородов в водородсодержащий газ может стать одним из перспективных способов получения водорода, процесс некаталитический, протекает в автотермическом режиме и обладает высокой удельной воспроизводимостью. При данных условиях возможна конверсия богатых топливом смесей [2, 3]. Источником углеводородов может служить пропан-бутановая фракция, которая транспортируется намного легче, чем природный газ и водород. Благодаря этому, возможно получать водород непосредственно в местах использования и тем самым способствовать развитию распределенной энергетики.

В качестве окислителя для совмещенной матричной и паровой конверсии пропан-бутановой смеси использовался атмосферный воздух. Исследования проводились при изменении значений основных параметров процесса: начального соотношения топлива и окислителя, давления внутри конвертора и расхода исходной смеси.

Таким образом была определена область параметров для дальнейшей оптимизации процесса, при которой наблюдается стабильное горение пропан-бутановой смеси. Получен синтез-газ с содержанием H_2 – 11,5%об, CO – 13,5%об, CO_2 – 4,7%об при удельном расходе топливной смеси 58 л/ч на 1 cm^2 поверхности матрицы и коэффициенте избытка окислителя $\alpha=0,36$.

В продуктах конверсии, кроме основных компонентов синтез-газа, образуется небольшое количество ацетилена ($\cong 0,5 - 1\%$ об), который в дальнейших процессах получения нефтехимических продуктов снижает активность катализатора. Добавление водяного пара к исходной смеси позволяет в 2-3 раза снизить содержание ацетилена в синтез-газе, что экспериментально показано в данной работе.

В результате, были впервые проведены исследования совмещенной матричной и паровой конверсии пропан-бутановой смеси в синтез-газ в пилотном масштабе. При исследуемых условиях наблюдалась полная конверсия углеводородов C_{2+} и кислорода. Суммарное содержание CO и H_2 в забалластированном азотом синтез-газе составляет более 25%.

Литература

1. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. Экспериментальное исследование конверторов природного газа в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц. 2016, ЖПХ. 89, Вып. 11, 1450-1458.
2. Nikitin A.V., Ozersky A.V. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications. 2019, Chemical Engineering Journal. 377. 120883.
3. Озерский А.В., Зимин Я.С., Никитин А.В. Матричная конверсия компонентов ПНГ в синтез-газ. 2020, ISBN 978-5-6044508-1-9.



Влияние ультразвука на взаимодействие оксидов графита Хаммера и Броди с тиомочевинной

Сухова С.Р.

Младший научный сотрудник

Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, Украина

E-mail: suhovasyeta169@gmail.com

Изучено влияние ультразвука (УЗ) малой мощности на состав и морфологию частично восстановленного тиомочевинной оксида графита (вОГ). Синтез оксида графита (ОГ) выполняли по методам Хаммера (ОГ-Х) и Броди (ОГ-Б) [1]. Восстановление тиомочевинной проводили при температуре 80°C в течение 1 часа при воздействии УЗ (42 кГц, 70 Вт) или механическом перемешивании.

Реакция с тиомочевинной приводит к частичному восстановлению обоих видов ОГ (табл. 1), при этом значительно увеличивается содержание серы, по-видимому, за счет образования серосодержащих функциональных групп. Удивительно, но на взаимодействие ОГ-Б с тиомочевинной УЗ не оказывает заметного влияния. В отличие от этого, использование УЗ при взаимодействии ОГ-Х с тиомочевинной приводит к заметному снижению глубины восстановления, однако, существенно (на 5%) повышает содержание серы в восстановленном продукте.

Таблица 1. Химический состав ОГ и вОГ, определенный рентгеноспектральным микроанализом (нормировано на 100%, рентгеновский спектрометр INCA Energy-350)

Элемент	Массовая доля, %					
	ОГ-Х	ОГ-Б	без воздействия УЗ		с воздействием УЗ	
			вОГ-Х	вОГ-Б	вОГ-Х	вОГ-Б
C	49,1	50,0	69,5	66,4	62,6	68,0
O	48,0	49,3	14,6	24,5	16,6	23,1
S	2,4	-	15,9	9,1	20,8	8,9
Cl	0,5	0,7	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Влияние УЗ на морфологию получаемого материала также зависит от метода синтеза ОГ. При восстановлении ОГ-Х под действием УЗ образуется гидрогель с развитой поверхностью, активно поглощающий воду вплоть до соотношения ОГ-Х:H₂O = 1:75. На микрофотографиях СЭМ (рис. 1) видно, что вОГ-Х представляет собой хаотично смятые графеноподобные листы. На структуру частиц вОГ-Б УЗ существенного влияния не оказывает.

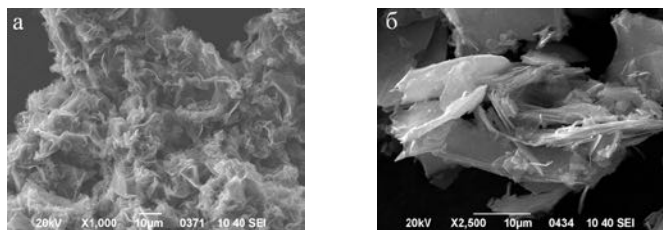


Рис. 1. Представительные СЭМ-изображения поверхности вОГ-Х (а) и вОГ-Б (б), полученных в результате взаимодействия с тиомочевинной под действием УЗ.

Таким образом, обнаружены существенные различия во влиянии ультразвуковой обработки на взаимодействие различных ОГ с тиомочевинной, свидетельствующие, очевидно, об их различном функциональном составе.

Литература

1. Алемасова, Н.В. Ограничения при титриметрическом определении групп кислотного характера в оксиде графита / Н.В. Алемасова, М.В. Савоськин, А.Н. Вдовиченко и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – С. 6-15.



**Полимерная композиция уплотнительного назначения на основе ПТФЭ,
модифицированного серпентином и шпинелью магния**

Тарасова П.Н.

Аспирант, 1 курс

*Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова,
институт естественных наук, Якутск, Россия*

E-mail: pn.tarasova@mail.ru

В последние десятилетия в материаловедении интенсивно развивается направление, связанное с созданием материалов с принципиально новыми заданными технологическими и эксплуатационными свойствами, при добавлении небольших количеств наполнителей различной природы в полимерную матрицу. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) могут быть успешно использованы в качестве уплотнений как возвратно-поступательного так и вращательного движений в нагруженных узлах трения арктической техники и оборудования. Среди ценных свойств ПТФЭ отмечают уникальную химическую инертность, работоспособность в широком интервале температур (-70°C – $+270^{\circ}\text{C}$), высокие прочностные характеристики и низкий коэффициент трения. Однако отмечают и отрицательные качества, которые могут быть устранены при модифицировании различными наполнителями.

В качестве наполнителей ПТФЭ (ПН-90, ООО «Галополимер») были выбраны серпентин (СП) $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ Хамеловского месторождения (Россия) и шпинель магния (ШМ) MgAl_2O_4 (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск). Наполнители перед смешением с ПТФЭ подвергали механоактивации в планетарной мельнице «Активатор – 2S» (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск) в течение 2 мин, со скоростью 1356 об/мин и ускорением 150 g. Композиты получали сухим смешением компонентов, методом холодного формования под удельным давлением 50 МПа, с последующим спеканием при 375°C .

Одновременное введение СП и ШМ в полимерную матрицу привело к повышению износостойкости до 1125 раз, при сохранении деформационно-прочностных характеристик. Повышение износостойкости может быть обусловлено усилением адгезионного взаимодействия компонентов в композите вследствие эффективного участия наполнителя в формировании граничного слоя на границе раздела «полимер-наполнитель» [1]. Следует отметить, что износостойкость существенно зависит от соотношения СП с ШМ: с увеличением концентрации ШМ износостойкость ПКМ уменьшается. На микрофотографиях поверхности трения композитов зафиксирован процесс формирования вторичного слоя, который сопровождается протеканием трибохимических процессов. Увеличивается сегментальная подвижность макромолекул, образуются реакционноспособные радикалы, которые, взаимодействуя с частицами наполнителя, образуют так называемый защитный слой. Формирование на поверхности трения эффективного по своим триботехническим характеристикам защитного слоя вторичной структуры является основным фактором повышения износостойкости композитов на основе ПТФЭ [2]. Исследования ИК-спектров показывают, что введение наполнителей способствует интенсификации трибоокислительных процессов в ходе фрикционного взаимодействия. Также зафиксирован процесс перехода системы в более стабильный период истирания, характеризующийся снижением окислительных процессов.

Литература

1. Слепцова С.А., Кириллина Ю.В., Лазарева Н.Н. Разработка и исследование полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов // Вестник СВФУ. 2015. Т. 50, № 6.
2. Игнатьева, Л.Н. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Российский химический журнал. 2008. Т. LII, № 3.



Многофункциональные фторсодержащие ароматические амины в качестве отвердителей фталонитрильных смол

Терехов В.Е., Булгаков Б.А.

Аспирант, 2 год обучения

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

E-mail: trkhvve@mail.ru

Полимерные матрицы на основе фталонитрилов (ФН) обладают повышенной термической устойчивостью ($T_{ст} > 400^\circ\text{C}$, $T_{5\%} > 500^\circ\text{C}$) [1]. Однако, на воздухе они начинают окисляться при 300°C . Для удовлетворения постоянно растущих требований авиакосмической отрасли задача улучшения показателя термоокислительной стабильности фталонитрильных смол остается актуальной. Возможным решением может служить химическая модификация структуры полимера. Известно, что фторированные органические соединения являются более устойчивыми к окислению при повышенных температурах, чем их водородосодержащие аналоги. Введение фтора в структуру полимера возможно за счет использования фторированных ФН или фторированных инициаторов полимеризации. Классическими отвердителями ФН являются бифункциональные ароматические амины, обеспечивающие образование трехмерной сшитой структуры, степень сшивки которой определяет характеристики конечного полимера. Наличие дополнительных центров начала полимеризации в структуре отвердителя может повлиять на степень сшивки, что скажется на свойствах полимерной матрицы.

Целью данной работы было получение многофункциональных фторсодержащих ароматических аминов и исследование их влияния на степень сшивки и термоокислительную стабильность полимерной матрицы на основе фталонитрилов. Соединения **1-2** получали методом нуклеофильного замещения фторов в молекуле гексафторбензола (рис. 1).

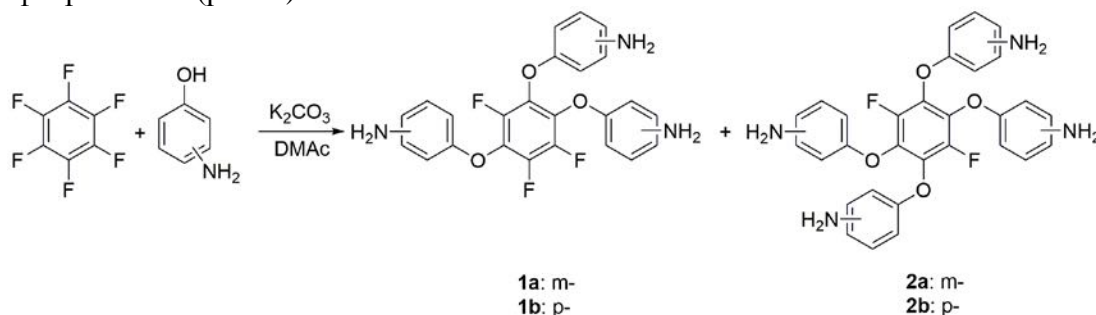


Рис. 1. Схема синтеза соединений **1-2**

В качестве смолы для изучения эффекта многофункциональных фторсодержащих отвердителей на свойства полимеров компанией «ИТЕКМА» было предоставлено коммерческое фталонитрильное связующее PNT (отвердитель – бифункциональный амин). Состав исследуемых смол отличался лишь типом отвердителя.

Полученные полимеры исследовали методами термогравиметрического анализа и динамического механического анализа.

В результате было обнаружено, что использование многофункциональных фторсодержащих ароматических аминов позволяет снизить скорость окисления полимерной матрицы, что указывает на перспективность данного подхода к улучшению термоокислительной стабильности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (соглашение № АААА-А21-121011590086-0).

Литература

1. Bulgakov B.A., et al. Flame-retardant carbon fiber reinforced phthalonitrile composite for high-temperature applications obtained by resin transfer molding // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 3, № 3. P. 257–259.

**Технология переработки полилактида для разработки медицинских изделий****Тимофеева Н.Ф., Гатилова Д.О., Николаева И.Е.***Аспирант 2 года обучения**Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
институт естественных наук, Якутск, Россия**E-mail: ninakswan@mail.ru*

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к биodeградируемым материалам для использования их в различных областях медицины. Одним из наиболее востребованных полимеров для изготовления биомедицинских изделий являются полиэфиры, т.е. поли(α -гидроксикислоты) и сополимеры на основе полилактида (ПЛА). Преимуществами ПЛА являются биodeградация, биосовместимость, нетоксичность, отсутствие раздражающего и аллергического эффектов, в связи с этими свойствами актуальным является изготовление из него различных медицинских изделий [1].

Переработка ПЛА проведена методом экструзии на экструдере (Brabender, Германия) при температурном диапазоне от 175-180°C. Использован полилактид PLA 4043D (NatureWorks, США). Получены филаменты диаметром 1,75 мм для печати образцов на 3D-принтере, пленки толщиной 100 мкм и ленты толщиной 2 мм. Для исследования свойств ПЛА использованы образцы в виде лопаточек, идентичные по размерам, из чистого экструдированного ПЛА и образцы, напечатанные на принтере с разной толщиной нити. Толщины нити для 3D-принтера составили 0,1 мм и 0,2 мм. Проведено испытание на растяжение в соответствии с ГОСТ 11262-80 на универсальной разрывной машине (Shimadzu, Япония). По полученным данным установлено, что прочность на разрыв отпечатанных образцов на 3D принтере с толщиной нити 0,1 мм практически не уступает образцам, которые были получены методом экструзии.

На данный момент проводятся исследования по разработке методологии культивирования клеток, их анализ и поддержка жизнеспособности в условиях биотехнологической лаборатории. С этой целью был прижизненно изъят образец кожи участника исследования, далее образец был разделен на мелкие фрагменты, которые поместили в чаши со средами, в которых условия были приближены к физиологическим. На сегодняшний день наблюдается активный рост кератиноцитов, которые должны предшествовать образованию фибробластов. Фибробласты – одни из основных секреторных клеток организма, участвующие в формировании внеклеточного матрикса, репарации повреждений кожи, стимуляции роста кератиноцитов и сосудов [3].

Для лучшей адгезии и пролиферации клеток поверхность изделия из композиционного материала должна быть пористой. Измерена пористость образцов, отпечатанных на 3D принтере, которая составила 20-25%. Изменяя настройки 3D-печати, можно увеличить пористость материала до 80%.

Важно отметить, что возможность получить филаменты методом экструзии позволит вводить различные добавки и наполнители в исходный материал, для улучшения свойств композиционного материала.

Литература

1. Левченко Е.В., Чернышева Н.Л. Производство биоразлагаемого полимера полилактида // Вестник молодежной науки. 2016. №4 (6).
2. ГОСТ 11262-80 Пластмассы. Метод испытания на растяжения. Дата введения 1980-12-01. М.: Издательство стандартов, 1986
3. Зорин В.Л., Зорина А.И., Петракова О.С., Черкасов В.Р. Дермальные фибробласты для лечения дефектов кожи // Гены & Клетки: Том IV, 2009, №4.

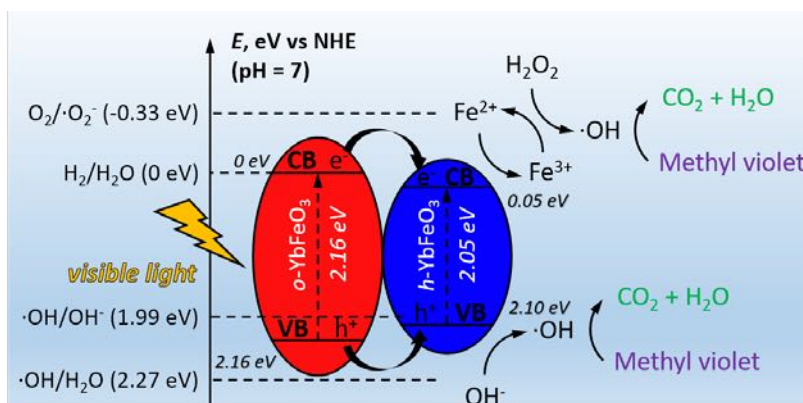


Фентоноподобная активность фотокатализаторов на основе ортоферрита иттербия**Тиханова С.М.^{1,2}**

Студент, 3 курс бакалавриата

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, РоссияE-mail: tihanova.sof@gmail.com

В связи с растущим интересом к изучению фентоноподобных окислительных процессов, одним из наиболее перспективных способов применения которых является очистка воды от органических загрязнителей [1], разработка и получение новых высокоэффективных фотокатализаторов для фотоиндуцируемых фентоноподобных окислительных процессов представляется актуальной задачей. Основой таких катализаторов могут служить, например, ортоферриты РЗЭ [2], и, в частности, ортоферрит иттербия YbFeO_3 . Находясь в магнитоупорядоченном состоянии, ортоферрит иттербия в форме наночастиц может быть удален из реакционного объема, а его эффективность под действием видимого и солнечного света может быть увеличена за счет гетероперехода, подавляющего обратную рекомбинацию электрон-дырочных пар.



Механизм фотокаталитической активности нанокompозита $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$

В рамках данной работы методом растворного горения с последующей термообработкой были получены нанокристаллический композит $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ и однофазный $o\text{-YbFeO}_3$. Была изучена их фотокаталитическая активность в фотоиндуцируемом фентоноподобном окислительном разложении метиленового синего, представлен возможный механизм этого процесса (см. рисунок выше) и показано, что при сопоставимых характеристиках образец $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ проявляет большую фотокаталитическую активность, по сравнению с $o\text{-YbFeO}_3$. Таким образом, полученные нанокompозиты могут быть использованы в качестве основы эффективных магнитоуправляемых фотокатализаторов для очистки загрязненных вод.

Автор благодарит своего научного руководителя Попкова Вадима Игоревича за помощь в интерпретации и обсуждении результатов работы. Работа инициирована при поддержке РФФИ (проект №18-03-00414).

Литература

1. Tikhanova S.M., Lebedev L.A., Martinson K.D., Chebanenko M.I., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Nevedomskiy V.N., Popkov V.I. Synthesis of novel heterojunction $h\text{-YbFeO}_3/o\text{-YbFeO}_3$ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light // *New Journal of Chemistry*. 2020. V. 45. P. 1541-1550.
2. Kondrashkova I.S., Martinson K.D., Zakharova N.V., Popkov V.I. Synthesis of Nanocrystalline HoFeO_3 Photocatalyst via Heat Treatment of Products of Glycine-Nitrate Combustion // *Russian Journal of General Chemistry*. 2018. V. 88. N. 12. P. 2465–2471.

Поверхностная модификация стрейч-котоновой ткани наночастицами BN, BN/Fe, BN/Ag с целью придания им гидрофобных и антибактериальных характеристик

Трегубенко М. В., Пермякова Е. С., Ковальский А. М., Штанский Д. В.

Студентка, 1 курс магистратуры

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет

"МИСиС", Россия, Москва

E-mail: tregubenko.98@mail.ru

Использование антибактериальных тканей не только в спецодежде (форма военных/медперсонала/космонавтов/спортсменов), но и в текстильных изделиях, предназначенных для повседневного использования, становится современным трендом развития текстильной промышленности. Одежда является не только переносчиком, но и питательной средой (в случае ее загрязнения) для размножения различных бактерий и коронавирусов. Поэтому актуальной научной и важной практической задачей является разработка гидрофобных и бактерицидных тканей.

Основной целью данной работы является создание эффективной методики модификации коммерчески доступных тканей наночастицами (BN, BN/Fe, BN/Ag) для придания им антибактериальных и гидрофобных характеристик. С целью улучшения адгезии наночастиц к поверхности коммерчески доступной ткани стрейч-коттон, наночастицы были обработаны диэтилтриамином, для формирования водородных связей между амино-группами наночастиц и гидроксильными группами целлюлозы (рис. 1).

После обработки структуру материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что частицы равномерно распределены по поверхности тканевых волокон. Плотность и распределение частиц сохранялось после стирки в стиральной машине и выдержки в воде в течение 24 ч. Кроме того, данная обработка ткани приводила к выраженной гидрофобности материала.

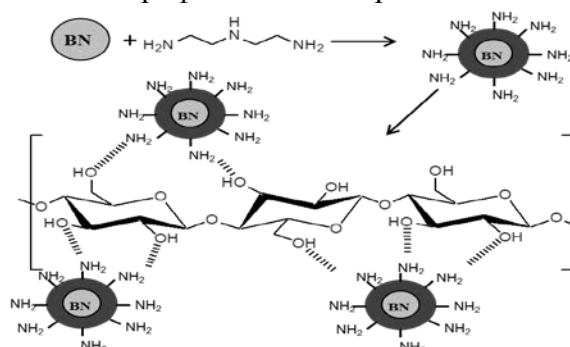


Рис.1

При изучении антибактериальной активности полученных материалов в отношении антибиотико-резистентного штамма *E.coli* K261 было показано, что бактерицидные свойства ткани сохранялись даже после стирки/выдержки в воде в течение 24 ч. Ранее было показано, что частицы BN обладают антибактериальными свойствами [1].

Таким образом, было установлено, что ткань, пропитанная ДЭТА-модифицированными частицами BN и BN/Fe, является гидрофобной, а также обладает выраженными антибактериальными свойствами, что делает данную ткань перспективной не только для спортивной, но и повседневной одежды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Соглашение 20-19-00120).

Литература:

1. Gudz, K. Y., Permyakova, E. S., Matveev, et al. // Pristine and Antibiotic-Loaded Nanosheets/Nanoneedles-Based Boron Nitride Films as a Promising Platform to Suppress Bacterial and Fungal Infections. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. P. 42485–42498.

Синтез и изучение свойств наночастиц Ta₂O₅ для применения в тераностике**Трефилина Д.А., Кривошапкин П.В., Мальцева Е.С.**

Студент, 1 курс магистратуры

Национальный исследовательский университет ИТМО, химико-биологический кластер,
Санкт-Петербург, РоссияE-mail: volkova@scamt-itmo.ru

Неорганические наночастицы являются альтернативой существующим органическим препаратам для терапии рака. Они способны одновременно визуализировать опухоли и метастазы за счет своего небольшого размера с помощью компьютерной томографии, таргетно доставлять лекарства, а также убивать раковые клетки путем генерации активных форм кислорода, повреждающих ДНК активно делящихся клеток [1].

Доказано, что наночастицы Ta₂O₅ биосовместимы [2], имеют отличные контрастные свойства при их использовании в компьютерной томографии [3]. Теоретически была вычислена величина фактора увеличения дозы (DEF=1,7), отражающая потенциально высокую радиосенсибилизирующую способность оксида тантала(V) [4].

Мы выдвигаем гипотезу о том, что форма наночастицы кардинальным образом сказывается на её радиосенсибилизирующей способности. Нами разрабатываются новые методики синтеза наночастиц Ta₂O₅, которые будут иметь формы так называемых цветков, столбиков и проволок. Ожидается, что именно эти формы наночастиц будут способствовать увеличению количества электронов, выбиваемых рентгеновским излучением во время облучения опухоли, что увеличит в разы эффективность лучевой терапии.

Были проведены синтезы наночетков, наностолбиков и нанопроволок сольвотермальным методом. Стабильность полученных золь (Z-потенциал) и размеры частиц были изучены методом динамического рассеяния света (ДРС) (рисунок 1). Морфология частиц Ta₂O₅ охарактеризована с помощью сканирующего электронного микроскопа.

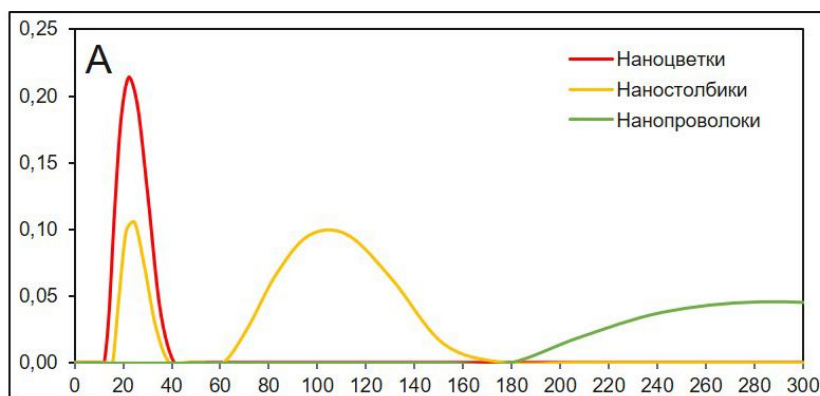


Рисунок 1 – Распределение по размерам образцов наночетков, наностолбиков и нанопроволок

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-29-11078).

Литература

1. Hall E. Radiobiology for the Radiologist. Lippincott Williams & Wilkins. 2006.
2. Fakharo, A.F. Toxicity Patterns of Clinically Relevant Metal Oxide Nanoparticles // ACS Applied Biomaterials, 2019, № 2(10). p. 4427–4435.
3. Koshevaya, E. Surfactant-Free Tantalum Oxide Nanoparticles: Synthesis, Colloidal Properties, and Application as a Contrast Agent for Computed Tomography // Journal of Materials Chemistry B, 2020, №8(36). p. 8337-8345.
4. Morozov V.N. Nanosized Particles of Tantalum, Hafnium, and Cerium Oxides Used with Monochromatic Photon Beams and Brachytherapy Sources // Optics and Spectroscopy, 2018, Vol. 125, No. 1, pp. 104–106



Исследование зависимости степени растворимости карбонатной породы от состава кислотных растворов

Устинская К.Ю., Мерзляков К.К.

Студент, 4 курс бакалавриата

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,

Факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия

E-mail: kseniaustinskaya23@mail.ru

Кислотная обработка (КО) призабойной зоны пласта (ПЗП) - распространённый метод интенсификации нефтегазодобычи. Эффективность обработки зависит от большого количества факторов, в том числе от скорости реакции кислоты с породой. Снижению выработки кислоты на начальном этапе и, как следствие, увеличению глубины проникновения кислотного состава в пласт способствуют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Исследование способности ПАВ препятствовать диффузии протонов кислоты к поверхности породы позволяет определить наиболее эффективное сочетание концентраций кислоты и ПАВ [1].

В данной работе изучалась степень растворения карбонатной породы гравиметрическим методом в растворах сульфаминовой кислоты концентраций 1, 5, 15% (масс.) с добавлением 0,01%, 1% (масс.) Нефтенол ГФ или без добавления ПАВ. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты растворения образцов карбонатной породы в различных кислотных составах

Концентрация САК, % масс.	Концентрация ПАВ Нефтенол ГФ, % масс.	Степень растворения, %
1	0	0,43
	0,01	0,81
	1	0,96
5	0	6,46
	0,01	5,80
	1	5,49
15	0	20,24
	0,01	16,58
	1	11,04

В случае 1% (масс.) раствора добавление катионного Нефтенол ГФ ускоряет реакцию между кислотой и карбонатной породой. Для 5% и 15% (масс.) растворов добавление ПАВ способствует замедлению реакции причём тем сильнее, чем больше его массовая доля в растворе. Наиболее эффективно ПАВ работает в 15% (масс.) растворе кислоты.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что увеличение количества протонов в растворах 5%, 15% (масс.) способствует образованию поверхностно-активных катионов, их адсорбции на поверхности породы и, как следствие, формированию на ней гидрофобного слоя, позволяющего снижать степень растворения образцов карбоната.

Литература

1. Силин М. А. и др. Кислотные обработки пластов и методики испытания кислотных составов. – 2011.





Электрохимический синтез сложных оксидов с использованием растворимых анодов

Фам Тьен Чонг

Аспирант

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
факультет химических технологий, Казань, Россия

Институт нефти, химии и нанотехнологии, Казань, Россия

E-mail: phamtientrongk14c@gmail.com

Для получения сложных оксидов титана и алюминия актуальным является получение прекурсоров, содержащих атомы этих элементов в стехиометрическом соотношении. В этой связи актуальной является проблема получения исходных соединений, удовлетворяющих указанным требованиям.

Наиболее количественно точными являются способы синтеза, использующие электрохимически генерируемые реагенты [1]. К таковым можно отнести методы получения ионов титана и алюминия посредством осуществления анодного процесса на соответствующих электродах. Генерированные ионы претерпевают изменения в процессе взаимодействия в растворе, образуя полиионы, полиядерные комплексы с последующим их превращением в первичные частицы, которые далее вырастают до наноразмерных частиц, формируя золь.

При проведении исследований использовали источник тока, имеющий два независимых выхода, к положительному полюсу которых был подключен соответствующий анод. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав продуктов электролиза в растворах NaCl при различных режимах и условиях

№ п/п	x, моль/л	j, мА/см ²	S _{Al} :S _{Ti}	t, мин	Результаты рентгенофазового анализа продуктов, полученных при 80°C
		j _{Ti} /j _{Al}			
I	0.5	1	1:1	60	TiO ₂ – 19% AlOOH – 45% Al(OH) ₃ – 36%
II		2			TiO ₂ – 9% AlOOH – 20% Al(OH) ₃ – 71%
III	1	2.5			αTi – 20% TiO ₂ – 31% AlOOH – 49%
IV		3			TiO ₂ – 45% AlOOH – 48% Al(OH) ₃ – 7%

Очевидно, что изменение плотности тока на каждом аноде, погруженном в один и тот же электролит, и соотношения их площадей, позволяет получать прекурсоры сложных оксидов в определенном количественном соотношении, а следовательно, управлять процессом синтеза.

Литература

1. A. F. Dresvyannikov, L. R. Salemgaraeva, F. T. Chong. Features of the Anode Behavior of the Combined Iron–Titanium Electrode in Halide-Containing Electrolytes // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020, Vol. 56, No. 3, pp. 598–602.



**Тепловая устойчивость пленок Ti – O – N****Фёдорова А.А.***Студент, 4 курс специалитета**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, Томск**E-mail: aaf37@tpu.ru*

Тонкие оксинитридные пленки титана Ti – O – N, используемые в различных отраслях промышленности и медицине, подвергаются высокотемпературной обработке. Совершенство структуры пленок определяется способом нанесения пленок, режимом отжига, типом подложки и адгезионных подслоев [1]. Кристаллические модификации соединений титана, такие как анатаз и рутил, обладают различными химическими, термодинамическими и механическими свойствами. Поэтому контроль кристаллического совершенства тонкой пленки и ее связь с физическими параметрами являются важнейшим этапом исследования формируемых многослойных тонкопленочных композиций. Целью данной работы является исследование возможных фазовых превращений пленок Ti – O – N при воздействии высоких температур.

Пленки толщиной 30 – 50 нм, сформированные магнетронным распылением на кремниевой подложке [2], отжигались в интервале температур 600 – 1300 °С, который контролировался методом ДТА (SDT Q 600). Анализ SEM (Vega 3 SBU) не выявляет видимых проблем целостности пленок при температуре 1300 °С. Пленки обладают хорошей адгезией к подложке, что также подтверждается анализом ДТА и EMF [3]. Струтра покрытий до и после отжига исследовалась с помощью рамановской спектроскопии (Centaur U HR) [4]. Рамановские спектры исходных образцов пленки показали двухфазную структуру, после отжига интенсивные пики в спектрах соответствуют фазе рутила (310 см⁻¹ и 430 см⁻¹).

Таким образом, полученные данные указывают на термическую и механическую стабильность оксинитридной пленки титана, а также указывают на однородность нанокристаллической структуры. Преобладание в пленках рутильной фазы подтверждает фотокаталитическую активность оксинитридных покрытий.

Литература

1. M.N. Solovyan, Kinetic properties of thin TiN films obtained by the re-active magnetron sputtering method, Physics of the solid, Vol. 55 (2013). p. 2123-2127.
2. L.A. Leonova, E.L. Boytsova, A.A. Pustovalova, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 135 (1) (2016), p.5.
3. E.L. Boytsova, L.A. Leonova, XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (June 26-30, 2017, Novosibirsk, Russia): Book of Abstracts, (2017), p.336.
4. S. Kelly, F. H. Pollak, M. Tomkiewicz, J. Phys. Chem. B. 101, (1997), p. 2730 – 2734





Разработка технологии стабилизации ртути и ее соединений в отходах в сульфид ртути

Федосеев А.Н.

Студент, 2 курс магистратуры

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

E-mail: Andrew7080@yandex.ru

Воздействие ртути на производственные, экологические и загрязненные пищевые продукты представляет собой серьезную угрозу для здоровья населения. Глобальные инициативы [1], такие как Минаматская конвенция, определяют ртутьсодержащие отходы (PCO) как вещества, состоящие из ртути или ртутных соединений, содержащие или загрязненные ими [2]. В соответствие с этим, целью работы является разработка технологии стабилизации ртути и её соединений в отходах в сульфид ртути.

Предлагается технология процесса обезвреживания ртутьсодержащих отходов, которая подразумевает минимизацию использования энергии (все процессы идут при нормальных условиях: температуре и давлении), отсутствие сточных вод и соблюдение принципов ресурсосбережения. Основные технологические операции предлагаемого способа стабилизации ртути и ее соединений из ртутьсодержащих отходов, включают в себя следующие стадии:

1) измельчение в шаровой или вибрационной мельнице ртутьсодержащих отходов вместе с порошкообразной элементной серой (или серосодержащими соединениями такими как сульфид железа, пирит) для диспергирования металлической ртути и стабилизации основной массы металлической ртути и оксида ртути (пирит способствует более полной иммобилизации ртути в отходах с низким содержанием ртути до 500 мг/кг - 0,05% по массе, в сравнение с серой (серы или пирита должно быть в 3 раза больше, чем количество ртути, содержащийся в ртутьсодержащих отходах, и через 90 минут реакции достигаются значительно лучшие результаты при меньшем потреблении сырья (97-99%)). Зависимость иммобилизованной ртути от времени выдержки системы в шаровой мельнице близка к логарифмической и выдерживать реакционную массу в мельницах более 120 минут не приводит к значительному увеличению иммобилизованной ртути.

2) приготовление гомогенизирующей среды с применением бентонита и воды необходимой для слива образовавшейся реакционной массы из мельницы и других аппаратов;

3) дообработка измельченных изделий в присутствии гомогенизирующей среды с добавлением раствором окисляющих реактивов (сульфида железа, перманганата калия или пероксида) для иммобилизации остаточной массы металлической ртути до достижения 2.1 мг/кг за исключением сульфида ртути;

4) сушка полученного осадка.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 18–29–24212).

Литература

- Gliniak M., Lis A., Los A, Mikołajek D., Kapłański Z.. Hazardous Waste Solidification from Chemical Technological Process // Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation. Cham, p.727–734.
- Chalkidis A., Jampaiah D., Aryana A, Wood CD., Hartley PG., Sabri YM., Bhargava SK. Mercury-bearing wastes: Sources, policies and treatment technologies for mercury recovery and safe disposal. // J Environmental Management 270:110945. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110945>





Изучение влияния условий тропического климата на физико-химические и эксплуатационные свойства уреатных пластичных смазок

Федосеева П.А.

Студент, 4 курс

Российского университета дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: polinafed1999@mail.ru

В настоящее время любая хозяйственная деятельность человека, особенно в экстремальных условиях, требует применения технических средств, в конструкции которых имеется большое число сложных узлов трения, эксплуатацию которых невозможно представить без использования смазочных материалов, обеспечивающих их долговечную и надёжную работу. Так как смазочные материалы в подавляющем большинстве являются органическими соединениями, то они подвержены биологической деструкции, особенно ярко это проявляется в условиях тёплого и влажного климата.[1]

Создание смазочных материалов, устойчивых к биологической деструкции, является актуальной задачей, так как под действием микроорганизмов (бактерий и эукариотов) в смазочных материалах происходит ряд последовательных превращений (снижение pH, процессы омыления и образование солей металлов, образование суспензий оксидов металлов, осмоление углеводородов базовых масел, разложение присадок и др.) [2], которые существенно снижают срок службы узлов трения, а также уменьшают надёжность их эксплуатации.

Для определения устойчивости к неблагоприятным факторам тропического климата в работе были выбраны уреатные пластичные смазки, которые выгодно отличаются от мыльных аналогов большей устойчивостью по отношению к кислороду, более широкими температурными пределами использования и рядом других преимуществ. Полученные образцы пластичных смазок экспонировались в течение 6 месяцев на трех исследовательских станциях Тропического центра во Вьетнаме. В ходе исследования были изучены основные физико-химические и эксплуатационные свойства (коллоидная стабильность, температура каплепадения, предел прочности при температурах 20°C и 80°C, диаметр пятна износа и др.) пластичных смазок до и после экспонирования в течение 6 месяцев.

Проведенное исследование показало, что разработанные смазки устойчивы к условиям повышенной влажности и высоким температурам в течение длительного времени, а также обладают приемлемыми трибологическими характеристиками и могут использоваться в условиях тропического климата.

Литература

1. *S. Lyadov, Yu. M. Maksimova, A. S. Shakhmatova, V. V. Kirillov, O. P. Parenago* «Urea (Polyurea) Greases» // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. №6. P. 885-894. <https://doi.org/10.1134/S1070427218060010>.
2. *Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Алиева К.И., Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю.* «Биоповреждение смазочных масел в условиях хранения» // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2016. №3. С. 24-28





Разработка методики определения состава побочных продуктов производства капролактама

Филоненко А.Д., Голованов А.А.

Магистрант, 2 курс магистратуры

Тольяттинский государственный университет,

Тольятти, Россия

E-mail: anastasiya.garanina2204@gmail.com

Капролактама является одним из самых важных мономеров, используемых для получения полиамидных волокон. Для получения наиболее качественного полиамида содержание большинства примесей в капролактеме не должно превышать миллионных долей [1]. Большую часть циклогексанона получают путем каталитического окисления циклогексана в присутствии кислорода воздуха, причем эти реакции протекают не селективно – с образованием множества побочных продуктов, содержание которых в материальных потоках зависит от качества сырья, условий проведения реакций и режима работы ректификационных колонн. Если данные примеси попадают в конечный продукт, то они пагубно влияют на его свойства.

В настоящее время состав продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола определяют в основном с помощью газовой хроматографии на насадочных колонках, которые не обладают достаточной эффективностью для полного разделения основных компонентов и, в особенности, примесей и микропримесей. Для прецизионного определения состава побочных продуктов производства капролактама актуальна разработка методики их анализа на капиллярных колонках, с использованием которых, как известно, можно разделить смеси практически любой сложности.

Нами выполнен анализ спиртовой фракции производства капролактама и циклогексанона сырца. Показано, что наилучшей разрешающей способностью обладают капиллярные колонки с Carbowax-20M длиной 50 м в режиме программирования температуры. Колонки с ПДМС и ПМФС не обеспечивают полного разделения основных компонентов и примесей. С помощью метода ГХ-МС и с использованием индексов удерживания в спиртовой фракции и циклогексаноне-сырце нами идентифицированы следующие компоненты: циклогексан, циклогексен, изомерные бутанолы, бутаналь, изомерные пентанолы, пентаналь, изомерные гептанолы, циклопентанон, бутоксициклогексан, циклогексанон, циклопентанол, изомерные гексанолы, гексаналь, 2-циклогексенон, октанол-1, деканол-1, 2-циклогексилциклогексанон, фенол, пентильовый эфир гексановой кислоты, трипентилортоформиат, пропил-пропандиовая кислота и др. (Рис.). Использование метода внутренней нормализации для количественной интерпретации обеспечивает относительную погрешность измерения концентрации не более 2 % (в диапазоне от 0.01 до 40%).

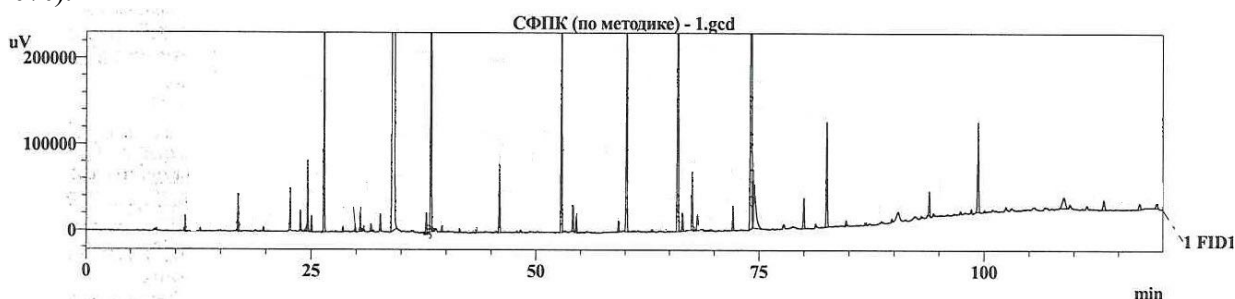


Рис. Типовая хроматограмма спиртовой фракции производства капролактама, полученная на капиллярной колонке с Carbowax-20M

Литература

1. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – М.: Москва, 1981. – 892 с.





Изучение процесса формирования тонких плёнок V_2O_5 с применением алкоксоацетилацетоната ванадила и струйной печати
Фисенко Н.А.,^{1,2} Горобцов Ф. Ю.,² Симоненко Н.П.,² Симоненко Т.Л.,² Симоненко Е.П.,² Севастьянов В.Г.,² Кузнецов Н.Т.²

Студент, 3 курс специалитета

¹*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Высший химический колледж РАН, Москва, Россия*

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

E-mail: fisenkonk@yandex.ru

В настоящий момент получение тонкоплёночных оксидных наноструктур является актуальной задачей. Тренд на получение тонких полупроводниковых плёнок вызван, в том числе, повышенными механическими и функциональными характеристиками по сравнению с толстоплёночными материалами. Для нанесения покрытий с заданной геометрий, разрешением и контролируемой толщиной слоёв различными научными группами было использовано множество подходов, в том числе печатные технологии. Наиболее востребованными с точки зрения функциональных свойств покрытий, а также комплекса возможностей оборудования, являются методы трафаретной (screen printing), глубокой (gravure printing) и струйной печати (inkjet printing) [1]. При этом струйная печать по своей универсальности, разрешению, скорости и доступности оборудования является одним из наиболее оптимальных методов. При этом подходы к получению соответствующих чернил разрабатываются с применением жидкофазных методов синтеза, в том числе золь-гель технологии [2,3]. Как известно, тонкие плёнки оксида ванадия(V) за счёт присущего данному материалу электрохромных свойств являются востребованными компонентами так называемых «умных» окон, дисплеев, светодиодов и пр. А воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик подобных планарных структур может быть обеспечена применением современных печатных технологий. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса формирования тонких плёнок V_2O_5 с применением алкоксоацетилацетоната ванадила и струйной печати. Синтез указанных комплексов был выполнен при частичном деструктивном замещении хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты при контролируемой термообработке раствора ацетилацетоната ванадила в н-бутаноле. Процесс контролировался методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии, а реологические свойства полученных чернил были изучены с помощью ротационной вискозиметрии. Напечатанные оксидные плёнки исследовались с помощью растровой электронной, атомно-силовой микроскопии и с применением рентгенофазового анализа. Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-33-90136).

Литература

- [1] H. Zhu, E. Shin, A. Liu, D. Ji, Y. Xu, Y. Noh, Printable Semiconductors for Backplane TFTs of Flexible OLED Displays, 1904588 (2019) 1–36. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904588>.
- [2] T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, P.Y. Gorobtsov, A.S. Mokrushin, V.R. Solovey, V.M. Pozharnitskaya, E.P. Simonenko, O. V. Glumov, N.A. Melnikova, A.A. Lizunova, M.G. Kozodaev, A.M. Markeev, I.A. Volkov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Pen plotter printing of Co_3O_4 thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties, J. Alloys Compd. 832 (2020) 154957. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>.
- [3] A.S. Mokrushin, N.A. Fisenko, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, O. V. Glumov, N.A. Melnikova, N.P. Simonenko, K.A. Bukunov, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Pen plotter printing of ITO thin film as a highly CO sensitive component of a resistive gas sensor, Talanta. 221 (2021) 121455. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>.





Получение модифицированного сорбента на основе хитозана для высокоэффективного извлечения ионов Cu(II) из водных растворов

Фуфаева В.А.

Студент, 2 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: victoriafufaeva@gmail.com

Аккумуляция тяжелых металлов в окружающей среде является результатом роста доли промышленных предприятий; при осуществлении деятельности горнодобывающей промышленности, предприятий по нанесению металлических покрытий и т.п. [1]. Тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и имеют тенденцию накапливаться в живых организмах, а многие ионы тяжелых металлов проявляют цитотоксическое действие на организм человека, в частности, путем связывания с аминокислотами белков через $-\text{NH}_2$ и $-\text{SH}$ группы, инактивируя ряд ферментов и другие биологические активные вещества [2]. Поэтому удаление тяжелых металлов из сточных вод, с целью защиты здоровья населения и окружающей среды остается актуальной задачей в настоящее время. Токсичными тяжелыми металлами, заслуживающими особое внимание при очистке промышленных сточных вод, являются цинк, медь, никель, ртуть, кадмий, свинец и хром [3].

Целью данной работы являлось получение модифицированного сорбента на основе хитозана с улучшенными сорбционными характеристиками по отношению к ионам меди(II) путем поверхностного модифицирования гранул сшитого хитозана 2-этилимидазолатом никеля как в отсутствие, так и в присутствии поверхностно-активного вещества.

Показано, что наиболее оптимальными условиями для получения модифицированного сорбента является сборка 2-этилимидазолат никеля на поверхности сшитых гранул хитозана в присутствии поверхностно-активного вещества (мягкого темплата) и депротонирующего агента. При этом происходит увеличение максимальной сорбционной емкости в 3.8 раза и сокращение времени достижения адсорбционного равновесия до 60 мин, по сравнению с исходными гранулами хитозана. Установлено, что адсорбция ионов металла в присутствии модифицированного сорбента на основе хитозана, полученного в оптимальных условиях, протекает наиболее интенсивно и имеет ионообменную природу. Обнаружено, что при использовании 1 %-го раствора H_2O_2 в качестве десорбирующего элюента, отработанный модифицированный сорбент может быть регенерирован пять раз без существенных потерь эффективности извлечения ионов меди(II) из водных растворов. Разработанные модифицированные сорбенты на основе хитозана могут быть предложены в качестве альтернативы промышленным катионитам для доочистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Литература

1. Chen, Y., Bai, X., Ye, Z. Recent Progress in Heavy Metal Ion Decontamination Based on Metal–Organic Frameworks // *Nanomaterials*. 2020, №10(8). p. 1481.
2. Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng. Reviews*. 2017, №4(1). p. 37–59.
3. Zhang, W., An, Y., Li, S., Liu, Z., Chen, Z., Ren, Y., Wang, S., Zhang, X., Wang, X. Enhanced heavy metal removal from an aqueous environment using an eco-friendly and sustainable adsorbent. *Scientific Reports*. 2020, №10(1). p. 1-19.



**Органо-неорганические производные слоистого перовскитоподобного оксида** **$\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ с моноэтаноламином и глицином****Храмова А.Д., Силуков О.И., Зверева И.А.***Студент, 4 курс бакалавриата**Санкт-Петербургский государственный университет,**Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия**E-mail: alinahramova01@gmail.com*

Перовскитоподобные слоистые оксиды содержащие в межслоевом пространстве щелочные катионы являются привлекательными объектами исследования благодаря особенностям своей структуры и ряда уникальных свойств, в частности, возможности ионного обмена и интеркаляция. Продукты интеркаляции органических соединений в межслоевое пространство слоистых перовскитоподобных оксидов представляют интерес как сами по себе, так и из-за возможности их использования в синтезе гибридных материалов, модифицированных ковалентно связанными с ней органическими группами (графтинг), потенциально имеющих множество практических приложений [1], [2].

Данная работа посвящена разработке методики синтеза и характеристики органо-неорганических производных на основе протонированного и гидратированного ниобата $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot \text{yH}_2\text{O}$ с моноэтаноламином ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$) и глицином ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$) с различным типом связывания внедренных молекул в межслоевом пространстве. Разработка методики синтеза проводилась в условиях стандартного лабораторного эксперимента с варьированием температуры, времени и концентрации реагентов, а так же с использованием методов микроволнового и гидротермального синтеза. Полученные соединения были охарактеризованы с использованием методов рентгенофазового, термогравиметрического и элементного анализа, а также ^{13}C ЯМР спектроскопии. Основное внимание в докладе уделено качественному и количественному анализу.

Были проведены серии опытов с целью определения возможности и отработки оптимальных условий получения производных $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ с аминокислотой ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{Gly}$) и моноэтаноламином ($\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \times \text{MEA}$). Полученные соединения могут быть проиндексированы в тетрагональной сингонии. Согласно результатам расчета, наблюдается увеличение параметра решетки с соответствующее увеличению межслоевого расстояния. Состав полученных образцов, рассчитанный из результатов термогравиметрического анализа и CHN анализа соответствует формулам: $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O} \cdot 0,75\text{Gly}$ и $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 0,35\text{H}_2\text{O} \cdot 0,9\text{MEA}$.

Таким образом, в ходе проведенных исследований удалось впервые получить и охарактеризовать интеркалированные глицином и моноэтаноламином производные слоистого перовскитоподобного ниобата $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot \text{yH}_2\text{O}$.

Исследования выполнены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ. Авторы благодарят РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования”, РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”, РЦ “Методы анализа состава вещества”, РЦ “Магнитно-резонансные методы исследования”.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект 19-13-00184) и президента РФ (проект МК-480.2020.3).

Литература

1. K. G. S. Ranmohotti, E. Josepha, J. Choi, J. Zhang, J. B. Wiley, “Topochemical manipulation of perovskites: low-temperature reaction strategies for directing structure and properties,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 4, pp. 442–60, Jan. 2011.
2. A. J. Jacobson, J. W. Johnson, and J. T. Lewandowski, “Interlayer chemistry between thick transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Nan}_3\text{Nbn}_3\text{O}_{3n+1}]$ (3 .ltoreq. n .ltoreq. 7),” *Inorg. Chem.*, vol. 24, no. 23, pp. 3727–3729, Nov.1985.





Растворимость хлоридов NdCl_3 , PrCl_3 , YCl_3 , TbCl_3 в тройных водно-солевых системах в присутствии водорастворимого нанокластера фуллеренола – $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ при 25 °С

Цветков К.А., Чарыков Н.А., Кескинов В.А., Аят Канбар

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: ktsvetkov7@gmail.com

В настоящее время фуллеренолы являются самыми изученными и многообещающими водорастворимыми производными фуллеренов [1]. Однако, физико-химические свойства фуллеренола и его производных в многокомпонентных системах изучены недостаточно [2]. В частности, в системах фуллеренол – РЗМ – вода имеются данные о следующих неорганических солях ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, GdCl_3 , SmCl_3 , LaCl_3 , LuCl_3) [3].

В работе были поставлены следующие задачи: выбор и оптимизация метода определения концентрации фуллеренола $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24}$ в водных растворах, синтез и идентификация хлоридов РЗМ (NdCl_3 , PrCl_3 , YCl_3 , TbCl_3), выбор и оптимизация методов определения их концентрации в водных растворах, разработка метода определения концентраций компонентов исследуемых систем при их совместном присутствии, исследование распределения компонентов в изучаемой системе.

Методом изотермического насыщения в ампулах изучена растворимость в тройных водно-солевых системах, содержащих хлориды NdCl_3 , PrCl_3 , YCl_3 , TbCl_3 и водорастворимый фуллеренол $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ при 25 °С: $\text{PrCl}_3 - \text{C}_{60}(\text{OH})_{24} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 - \text{C}_{60}(\text{OH})_{24} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 - \text{C}_{60}(\text{OH})_{24} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 - \text{C}_{60}(\text{OH})_{24} - \text{H}_2\text{O}$. Насыщение проводилось в течение 6 ч. в условиях шейкер-термостата (точность термостатирования $\Delta T \leq 0.05$ К, частота встряхивания $\nu = 1.5$ Гц). После это насыщенные растворы отстаивались в течение 30 мин., после чего из ампул отбирались пробы на анализ.

На ветви кристаллизации кристаллогидратов $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в гетерогенную смесь, содержащую воду и заведомый избыток кристаллогидрата последовательно добавлялись различные количества фуллеренола также при условии полного растворения последнего.

Для расчета весовой концентрации компонентов определялась также плотность насыщенных тройных растворов при 25 °С методом пикнометрии (кварцевые пикнометры, объем ~ 2.5 см³, точность определения $\Delta \rho = 0.002$ г/см³).

Диаграммы растворимости в четырех тройных системах – простые эвтонические, состоят из двух ветвей, отвечающих кристаллизации кристаллогидрата фуллеренола и кристаллогидратов хлоридов редкоземельных элементов, и содержат по одной нонвариантной точке, отвечающей насыщению обеими твердыми фазами. На длинных ветвях кристаллизации $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ наблюдается выраженный эффект высаливания – растворимость $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ уменьшается более, чем на 2 порядка по сравнению с растворимостью фуллеренола в воде. На очень коротких ветвях кристаллизации $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отчетливо наблюдается эффект всаливания, растворимость обеих всех хлоридов заметно возрастает.

Все диаграммы достаточно точно аппроксимируются по уравнению Сеченова и очень точно аппроксимируются по трехчленному модифицированному уравнению Сеченова.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (учреждение 785.00.X6019, мнемокод темы заявки 0785-2021-0002) и Российского фонда фундаментальных исследований (заявка № 22-08-00031 А)

Литература

1. Сидоров Л.Н. Фуллерены. М., 2005.
2. Латыпов З. З. Фуллерены и углеродные нанокластеры. М., 2005.
3. Семенов К.Н. Водорастворимые фуллеренолы: синтез, физико-химические свойства, применение. СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2015.





Создание цеолитных наноматериалов различной размерности на основе цеолитов LTA и SOD

Цветова Е.В., Клягина К.С., Гордина Н.Е., Борисова Т.Н.

Студент, 1 курс магистратуры

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново, Россия

E-mail: 286575@mail.ru

Разработка новых мембранных систем на основе цеолитных наноматериалов различной размерности способна обеспечить замещение импортных изделий и создание экспортного потенциала научно-технической продукции. Данные мембранные системы имеют высокую селективность к разделяемым компонентам за счет исключения образования нецеолитных пор, что позволит увеличить степень разделения смесей.

В данной работе для проведения эксперимента использовали метакаолин, NaOH и оксид алюминия. Носитель изготовлялся из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом прессования. Для закрепления реагентов на поверхности мембраны, погружали в готовую смесь для приготовления цеолита LTA перед ультразвуковой обработкой в течении 10 минут, или же после ультразвукового воздействия на 2 ч.



Кристаллизация проводилась в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/л, соотношение твердой фазы к жидкой Т:Ж=1:10. Однородные и мелкие кристаллы цеолита LTA в случае обычной кристаллизации из-за низкой скорости нагрева и неравномерности нагрева формируются в разное время. При этом, кристаллы цеолита LTA, сформированные на ранней стадии, могут перекристаллизовываться в другие типы цеолитов, в то время как другие кристаллы цеолита LTA остаются стабильным [1]. Избежать этого можно при использовании микроволновой кристаллизации, которая в следствие теплового и СВЧ-эффекта позволяет получать тонкие и однородные мембраны цеолита LTA.

В ходе проведенного эксперимента решались следующие задачи:

исследование методов механохимической и ультразвуковой активаций для синтеза прекурсоров и минеральных структуро-управляющих агентов для построения алюмосиликатного каркаса цеолитов;

разработка методик прививки прекурсоров цеолитов, полученных в результате механохимической и ультразвуковой активации, на матрицу подложки;

развитие *in situ* методов гидротермальной и СВЧ кристаллизации цеолитных мембран.

Методами СЭМ и рентгеновской дифракции было определено, что закрепленные на подложке Al_2O_3 частицы SOD имеют неправильную форму с размером 0.5–1 мкм и размер ОКР 453 нм, в то время как частицы LTA имеют форму близкую к кубу и размер около 2 мкм, а размер ОКР 760 нм. Толщина цеолитного слоя при этом составляла около 50 мкм. По данным БЭТ были определены значения площади удельной поверхности SOD ($150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) и LTA ($120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) мембран.

По результатам испытаний обнаружено, что наилучший результат по окристаллизованности цеолита на носителе демонстрируют образцы, полученные после ультразвуковой обработки. При этом получают мембраны, без нецеолитных пор, почти бездефектные, и их разделительная способность увеличивается. Так наибольшая степень первапорации смеси этанол / вода при 60°C наблюдается для LTA мембраны.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

При выполнении исследований использовалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

Литература

1. Xu X.C. et al. // Adv. Mater. 2000. 12 (3). 195–198



**Исследование люминесценции в фосфатах $\text{Ca}_8\text{M}^{2+}\text{M}^+(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn};$
 $\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)****Чиобану Е.С., Никифоров И.В.***Студентка, 1 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: chiobanu.liza@gmail.com*

LED (Light-emitting diode) лампы все больше набирают популярность в последнее время, за счет своей доступности и дешевизны. С этой точки зрения катионы редкоземельных элементов (РЗЭ), имеющих люминесценцию в видимой области видимого спектра, являются перспективными для получения люминофоров, используемых в освещении. Однако, для реализации люминесцентных свойств РЗЭ необходима матрица. Наиболее эффективно люминесцентные свойства проявляются в органических матрицах, однако они способны со временем выгорать и разлагаться. Перспективными для матрицы могут являться фосфаты кальция в структурном типе витлокит.

Синтез сложных фосфатов проводили стандартным твердофазным методом из $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), CaCO_3 (ч.д.а.), M^+CO_3 (ч.д.а.) ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), ZnO (ч.д.а.), MgO (ч.д.а.) и Eu_2O_3 (ч.д.а.). Исходные реагенты были проверены на чистоту и не содержали примесных фаз. Синтез проводили посредством ступенчатого нагревания до 1100°C и выдерживанием при данной температуре порядка 50 часов.

Для катиона Eu^{3+} , при возбуждении на 395 нм, наблюдаются стандартные переходы в красно-оранжевой области видимого спектра: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$). Самая интенсивная линия соответствует переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 нм). Наиболее эффективным оказался состав $\text{Ca}_8\text{ZnLi}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (№ 19-77-10013)





Исследование влияния нанодобавок различной морфологии на кинетику набора прочности цементного камня

Шведова М.А., Артамонова О.В.

*Инженер кафедры химии и химической технологии материалов
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия*

E-mail: marishwedowa@mail.ru

В настоящее время проблема получения цементных композитов с высокими прочностными свойствами решается путем управления структурообразованием на каждом масштабном уровне, включая наноуровень. Одним из наиболее распространенных способов влияния на структурообразование цементного камня на наноуровне является введение нанодобавок (НД) различного состава и морфологии.

В данной работе для модификации структуры цементного камня были выбраны комплексная нанодобавка (КНД) состоящая из частиц кремнезема ($d = 5 - 10$ нм) сферической морфологии и суперпластификатора Sika[®]ViscoCrete[®] 20HE, получаемой с помощью золь-гель технологии согласно методике, описанной в работе [1]; наночастицы трубчатой морфологии – углеродные нанотрубки (УНТ, $l = 700 - 3000$ нм, $d = 5 - 35$ нм), полученные с помощью химического осаждения из газовой фазы [2] и нанотрубки хризотила (НТХ, $l = 100 - 700$ нм, $d = 25 - 50$ нм), полученные гидротермальным синтезом по методике, предложенной в работе [2]. Для получения цементных систем использовали цемент (Ц) типа ЦЕМ I и техническую воду (В). Образцы для испытаний изготавливали в виде стандартных образцов-кубиков размером $5 \times 5 \times 5$ см, которые выдерживались в нормальных условиях твердения до достижения проектного возраста – 1, 3, 7, 14 и 28 суток, после чего полученные образцы испытывали на сжатие (универсальная 4-х колонная напольная гидравлическая система INSTRON Sates 1500 HDS).

Анализ результатов кинетики набора прочности исследуемых систем показал, что в системе Ц – КНД прочность в 1 сутки твердения является максимальной и составляет 64,13 МПа, а к 28 суткам – 92,70 МПа. Для системы Ц – УНТ наблюдается наиболее медленное нарастание прочности, при этом к 7 суткам твердения прочность на сжатие составляет всего 48,90 МПа, а к 28 суткам – 80,00 МПа. В системе Ц – НТХ на протяжении всего времени испытаний наблюдается максимальный прирост прочности, причем к 1 суткам твердения достигается величина 55,70 МПа, (как для 28 суток твердения эталонной системы цемент – вода), а к 28 суткам твердения – 150,40 МПа.

Таким образом, в наномодифицированных цементных системах набор прочности идет более интенсивно по сравнению с эталонной системой Ц – В, что обусловлено химико-минералогическим составом НД, их морфологией и механизмом действия. Наночастицы SiO_2 и НТХ за счет повышенных значений поверхностной энергии и родственной кристаллохимической природы к минералам цементного клинкера выступают в роли дополнительных центров кристаллизации, оказывая каталитическое действие на процесс гидратации и непосредственно участвуют в различных процессах фазообразования гидратных соединений. УНТ являются наноармирующими элементами, и как следствие, могут значительно зонировать пространство кристаллизационной структуры цементного камня.

Литература

1. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. №10. С. 1105 – 1110.
2. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Шведова М.А. Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем // Неорганические материалы. 2020. Том. 56. № 1. С. 110 – 116.





Получение и характеристика W каркасов для использования в псевдосплавах

Шворнева Н.С.

Студент, 1 курс магистратуры

Научный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,

институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия

E-mail: jazzzOouch@gmail.com

В настоящее время представляет интерес создание новых композиционных систем – материалов, состоящих из металлических и металлоподобных фаз, не растворимых друг в друге и не вступающих в химическое взаимодействие. При этом с точки зрения практического использования особенно важно получать изделия заданной формы с минимальным объемом последующей механической обработки. С данной точки зрения весьма выгодным является изготовление продукции из порошкового сырья, что обеспечивает хорошие физико–механические свойства и довольно низкую себестоимость по сравнению с традиционными материалами. Внимание к псевдосплаву W–Cu в различных областях промышленности объясняет обширный спектр положительных свойств и эксплуатационные возможности. В связи с этим целью данной работы являлось изучение и исследование особенностей формирования вольфрамового каркаса [1, 2].

Образцы изготавливались из серийного вольфрамового порошка марки ВЧДК. В состав вольфрамовой шихты входили порошок ВЧДК, поливиниловый спирт и оксид никеля на содержание данного металла в конечных образцах порядка 0,05 – 0,1 %. Спекание осуществлялось в печи в водородной среде. В ходе процесса поливиниловый спирт разлагается с образованием углерода.

У полученных спеченных W каркасов проведен элементный анализ, который показал присутствие в материалах вольфрама, углерода, кислорода, алюминия. Присутствие последнего связано, по всей видимости, с футеровкой печи.

Проведенный рентгенофазовый анализ [3] показал, что во всех образцах присутствуют ОЦК вольфрам, а также фазы графита и карбида вольфрама различной стехиометрии. Согласно данным, полученным на сканирующем электронном микроскопе, частицы спеченных образцов имеют равноосную форму, а их средний размер колеблется в пределах 6,2 – 7,5 мкм.

Литература

1. Фетисов Г.П. Материаловедение и технология материалов. М.: Юрайт. 2019.
2. Чувильдеев В.Н. Исследование структуры и механических свойств нано и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010, №. 2.
3. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Методы исследования характеристик и свойств материалов: исследование металлов на рентгеновском дифрактометре «Дифрей». М.: МИСиС. 2013.



Оптимизация характеристик органических солнечных батарей на основе нового безодитиофенсодержащего сопряженного полимера

Шматин И.И., Закиров К.Е.

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

E-mail: shmatinva@mail.ru

Самыми активно прогрессирующими преобразователями энергии из альтернативных чистых возобновляемых источников являются органические солнечные батареи, на основе сопряженных полимеров [1]. Также они имеют ряд значительных преимуществ, таких как: гибкость, малый расход активного вещества, возможность преобразовывать рассеянный свет в широком диапазоне длин волн [2].

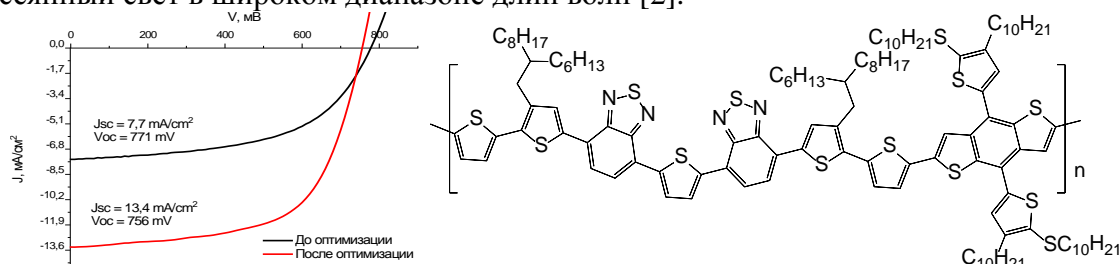


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образцов до и после обработки и структурная формула исследуемого сопряженного полимера

Перспективный полимер с высокими оптоэлектронными свойствами был синтезирован в Лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины Института проблем химической физики РАН. Изначально полимер-фуллереновый композит обеспечивал невысокие КПД преобразования света в ОСБ ~3%. Однако его оптоэлектронные свойства позволяют рассчитывать на более высокие характеристики фотопреобразователей [3]. Одной из причин невысоких КПД может быть неоптимальная морфология пленок активного слоя. В связи с этим задачей нашей работы стала оптимизация условия изготовления опытного образца. Была произведена вариация соотношения донорных и акцепторных компонентов и подбор толщины активного слоя. В результате токи короткого замыкания устройств были улучшены с 7,7 до 13,4 мА/см². Далее подбирали оптимальный соразработитель. Показано, что добавка октандитиола влияет на упорядочение фаз и формирование необходимых транспортных каналов для уменьшения рекомбинации носителей заряда. Также применяли технологии постобработки композитных пленок активного слоя: отжиг паров растворителя и использование буферного слоя. Они улучшают контакт с электродом и выравнивают поверхность пленки. Все это отразилось в росте коэффициента заполнения солнечных батарей с 51% до 62%. В результате проведенной оптимизации нам удалось добиться повышения эффективности до 6,3%.

Полученные результаты демонстрируют, что при изготовлении устройств органической электроники, следует уделять внимание не только выбору фотоактивного соединения, но и тщательному подбору условий изготовления фотопреобразователей.

Литература

1. Best Research-Cell Efficiency Chart // URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
2. П.А. Трошин Органические солнечные батареи: структура, материалы, критические параметры и перспективы развития / П.А. Трошин, Р. Н. Любовская, В.Ф. Разумов // РОС. НАНО. – 2008 – Т.3 – С.5–6
3. Аккуратов А. В. Синтез новых сопряженных полимеров на основе тиофена и бензотиадиазола – перспективных фотоактивных материалов для органических солнечных батарей : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03 / ИПХФ РАН – Черноголовка, 2015. – 171с.



Методы внутреннего и внешнего стандартов при хроматографическом анализе реакционной смеси и продуктов синтеза фталонитрильных мономеров

Щеколдина З.Н., Боголюбов А.А., Булгаков Б.А.

Аспирант 2 года обучения

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: z.shchekoldina@gmail.com

Важным компонентом фталонитрильных связующих является 1,3-бис-(3,4-дицианофенокси)бензол, получаемый в результате взаимодействия 4-нитрофталонитрила и резорцина. В качестве побочных продуктов образуются 4-(3-гидроксифенокси)фталонитрил и 3,3',4,4'-тетрацианодифениловый эфир.

Для аналитического контроля производства фталонитрильных мономеров, масштабирования технологии их получения и проведения кинетических исследований актуальна задача по разработке способа определения концентрации целевого и побочных продуктов в присутствии реагентов. Наиболее простым и доступным методом количественного анализа рассматриваемых соединений является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).

Ранее нами была разработана методика, основанная на методе внешнего стандарта (абсолютной градуировки). В рамках данного исследования подобраны условия хроматографического разделения в градиентном режиме (табл. 1) с использованием дибутилфталата, выступающего в роли внутреннего стандарта.

Таблица 1. Режим градиентного разделения (элюент – ацетонитрил:вода)

Время, мин	0	0–9	9–17	17–19	19–21	21–25
CH ₃ CN, %	55	55	55–85	85	85–55	55

Изократический режим элюирования, предложенный в методе внешнего стандарта, допускает использование системы рецикла растворителя, что позволяет дополнительно экономить ацетонитрил при контроле производства. К преимуществам метода относятся также меньшая продолжительность анализа (10 мин) и простота пробоподготовки.

При использовании в качестве внутреннего стандарта дибутилфталата (согласно ргEN 6040), характеризующегося в обращенно-фазовом режиме большим временем удерживания, целесообразно проводить градиентное элюирование, которое, однако, приводит к увеличению времени испытания и повышает расход ацетонитрила.

Несмотря на перечисленные недостатки, метод внутреннего стандарта отличается более высокими метрологическими характеристиками, что имеет важное значение при контроле производственного процесса. Для исследований, менее требовательных к точности результатов (например, определение относительного содержания компонентов реакционной смеси при построении кинетических кривых), предпочтительным становится метод внешнего стандарта.

Для изучения кинетики синтеза 1,3-бис-(3,4-дицианофенокси)бензола и возможности масштабирования технологии его получения проводили реакцию в колбе объемом 2 л (при 60 и 70 °С) и реакторе объемом 15 л (при 70 °С). Содержание компонентов в образцах реакционной смеси определяли методом ВЭЖХ в изократическом режиме элюирования.

В результате работы найдены значения констант скорости реакции, определена энергия активации. На основании исследования конверсии компонентов реакционной смеси сделан вывод о продолжительности синтеза и накоплении побочных продуктов. Технология получения 1,3-бис-(3,4-дицианофенокси)бензола успешно масштабируется с лабораторного объема на оборудование промежуточного размера.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».



**Влияние концентрации фонового электролита на извлечения полиоксихлорида алюминия****Щербакова Галина Александровна, Строилов Андрей Михайлович, Колесников Владимир Александрович**

Аспирант, 1 курс

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

Факультет ТНВ и ВМ, Москва, Россия

E-mail: gala.sherbakowa@gmail.com

На сегодняшний день здоровье и продолжительность жизни людей во многом зависит от качества питьевой воды.

Работа промышленных предприятий также возможна только при наличии воды. Она входит в состав готового продукта, влияет на чистоту продукции, на охлаждение и поддержание температуры технологических процессов и материалов. Но важно помнить, что интенсифицированная производственная деятельность влечёт за собой большое количество сточных вод. С неочищенными отходами в водоёмы попадает широкий спектр токсичных веществ, приводящий к экологическим катастрофам. Поэтому уже сейчас необходимо предпринимать меры по предотвращению утилизации сточной воды, не прошедшую очистку различной степени и глубины.

Существует великое множество методов очистки сточных вод и один из наиболее универсальных и эффективных способов является электрофлотация. Она отличается высокой надёжностью, простотой конструкции установки, возможностью автоматизации, отсутствием вторичного загрязнения воды, а также высокой степенью очистки от примесей взвешенных веществ, тяжелых металлов и органических соединений.

Объектом исследования данной работы являлось влияние концентрации фонового электролита на процесс электрофлотационного извлечения ионов алюминия в присутствии ПАВ и флокулянтов.

Таблица 1. Степень ЭФ извлечения $Al(OH)_2Cl$ при концентрации фонового электролита – 1 г/л, %

С, г/л	α, %			
	Без ПАВ	+(а)ПАВ	+(а)Флок	+(а) ПАВ + (а) Флок
1	63	97	81	99
50	14	76	87	85
100	28	29	97	97

Условия эксперимента: $c(Al^{3+}(UltraPac)) - 100$ мг/л, $c(Na_2SO_4) - 1, 10, 50$ г/л, $c(aПАВ(NaDDS)) - 5$ мг/л, $c(aФлок(Superflock A100)) - 5$ мг/л, $J_v - 0.4$ А/л, $\tau = 20$ мин, $pH - 7$, α (при $\tau = 20$ мин + Ф) = 97÷100%

Как показал эксперимент, процесс электрофлотации протекает наиболее эффективно при одновременном наличии в растворе ПАВ и флокулянта анионной природы.

Литература

1. Колесников В. А., Колесников А. В., Ильин В. И. Электрофлотация в очистке сточных вод от нефтепродуктов, красителей, ПАВ, лигандов и биологических загрязнений. обзор. Часть 2 // ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ Издательство: Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука (Москва) ISSN: 0040-3571. — 2019. — Т. 53, № 2. — С. 205–228.
2. Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. XXIII. № 1. С. 51.





Электрофлотационное извлечение порошкового активированного угля ОУ-Б из водных растворов в присутствии неорганических и органических добавок

Щербакова Л.А., Колесников В.А., Колесников А.В.

Аспирант, 1 курс

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева,
Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, Москва, Россия

E-mail: lara.sherbakova@gmail.com

На сегодняшний день, активированный уголь ОУ-Б все чаще применяют при очистке промышленных сточных вод от органических и неорганических загрязнителей. Частицы порошкового активированного угля трудно извлекаются классическими методами, поскольку имеют небольшой размер (3-5 мкм). В качестве альтернативного способа предложен метод электрофлотации.

Экспериментально изучена возможность электрофлотационного извлечения активированного угля марки ОУ-Б. Установлены оптимальные условия для извлечения угля в присутствии коагулянта $AlCl_3$ и ПАВ. На рисунке 1 отображена зависимость кинетики извлечения углеродного порошка от добавления коагулянта $AlCl_3$ различной концентрации.



Условия эксперимента: $\Delta m_{OU-B} = 200$ мг; $pH = 7$; $i_v = 0,2$ А/ dm^2 ; $c_{фон} = 1$ г/л; $c_{ПАВ} = 40$ мг/л;

При введении угля в количестве 200 мг, а также достаточного количества ПАВ (40 мг/л) удалось достичь степени извлечения 91%, однако затем наблюдалось ее снижение, что связано с нестабильной образующейся пеной. Поэтому рекомендуется проводить процесс электрофлотации в непрерывном режиме.

Таким образом, можно сделать вывод, что добавление 20 мг/л коагулянта $AlCl_3$ недостаточно для достижения высокой степени извлечения ЭФ процесса. В тоже самое время, при введении в раствор 40 мг/л $AlCl_3$, образуется много хлорид-ионов, что сказывается на заряде частицы и, следовательно, процесс ЭФ идет хуже, чем при добавлении коагулянта $AlCl_3$ с концентрацией 30 мг/л.

Литература

1. Колесников А.В., Ильин В.И., Колесников В.А. Методы очистки сточных вод гальванохимических производств: в 2 ч.: учеб. пособие. Ч.1. Базовые технологии обезвреживания жидких отходов гальванохимической обработки поверхности. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2018. с. 164.
2. Milyutina A.D., Desyatov A.V., Kolesnikov V.A., Kolesnikov A.V. Electroflotation recovery of highly dispersed carbon materials from aqueous solutions of electrolyte. Separation and Purification Technology. 2019, V.209, p.73-78





Извлечение ценных компонентов из красного шлама с использованием методов карботермического восстановления и солянокислотного выщелачивания
Юртаева А.А.,¹ Жильцова Е.Е.,¹ Грудинский П.И.,² Зиновеев Д.В.,² Дюбанов В.Г.,² Петелин А.Л.³

Студент, 3 курс бакалавриата

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

²*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, Россия*

³*Национальный Исследовательский Технологический Университет (НИТУ) «МИСИС»,
Москва, Россия*

E-mail: anfisyurtaeva@mail.ru

Красный шлам – это опасный отход глиноземного производства, который содержит высокое количество железа, алюминия, титана и редкоземельных металлов. В настоящее время в мире накоплено около 4 миллиардов тонн красного шлама [1]. Отсутствие рентабельных способов извлечения этих элементов является главной причиной, почему красный шлам не используется в качестве сырья и накапливается в специальных шламохранилищах, которые оказывают негативное влияние на окружающую среду, что уже привело к серии техногенных катастроф, наиболее масштабной из которых является авария на алюминиевом заводе в Венгрии [2]. Было предложено множество способов извлечения ценных компонентов из красного шлама [3]. Одним из перспективных методов извлечения железа из них является карботермический восстановительный обжиг с последующей магнитной сепарацией восстановленного железа [4].

В работе был исследован процесс автоклавного солянокислотного выщелачивания немагнитных хвостов, полученных после 60-минутного карботермического обжига при температуре 1300°C и последующей магнитной сепарации. Было изучено влияние температуры, продолжительности выщелачивания, отношения твёрдого вещества к жидкому (Т:Ж) и концентрации кислоты на растворение Al, Ti, Mg, Ca, Si, Fe, Na, La, Ce, Pr, Nd, Sc, Zr. Применение данного метода для извлечения Al и редкоземельных металлов показало высокую эффективность. Были определены оптимальные условия выщелачивания: температура 150°C, время 60 минут, Т:Ж = 1:11 и концентрация кислоты 10%, при этом в раствор перешло 90% Al, 91% Sc и около 80% других редкоземельных металлов, а TiO₂ и SiO₂ сохранились в твердом остатке. Растворение титана вместе с алюминием и редкоземельными металлами наблюдали при температуре 150°C, времени 60 минут, Т:Ж = 1:16.5 и концентрации кислоты 20%, что привело к извлечению в раствор 93% Al, 82% Ti и 98% Sc.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24186.

Литература

1. www.sciencemag.org/news/2020/08/red-mud-piling-can-scientists-figure-out-what-do-it (Science)
2. Renforth P., Mayes W.M., Jarvis A.P., Burke I.T., Manning D.A.C., Gruiz K. Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing // Science of The Total Environment. 2012, №421–422. p. 253–259.
3. Khairul M. A., Zanganeh J., Moghtaderi B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud // Resources, Conservation and Recycling. 2019, №141. p. 483–498.
4. Agrawal S., Dhawan N. Investigation of carbothermic microwave reduction followed by acid leaching for recovery of iron and aluminum values from Indian red mud // Minerals Engineering. 2020, №159. p. 106653.





Изучение эффективности водорастворимых полиуретанов на предмет ингибирования образования газовых гидратов и коррозии.

Ярковой В.В.

Студент, 5 курс специалитета

*Казанский федеральный университет,
химический институт, Казань, Россия*

E-mail: waldemaryarkovoi@gmail.com

Газовые гидраты образуются при подходящих термобарических условиях во время добычи и транспортировки углеводородов в стволах скважин, трубопроводах и другом оборудовании. Газовые гидраты представляют собой класс соединений включения, в которых пористый кристаллический каркас образован молекулами воды, а молекулы газов заполняют поры этого каркаса [1]. Частицы гидрата могут агломерироваться, что приводит к закупорке трубопровода гидратной пробкой. Это препятствует стабильному потоку углеводородов, снижая эффективность транспортировки и увеличивая эксплуатационные расходы, а так же способствуя возникновению аварийных ситуаций [2]. Помимо этого, сероводород и диоксид углерода в присутствии воды способны вызывать коррозию трубопровода или других контактных стальных элементов, используемых при добыче, транспортировке, хранении и переработке углеводородов, что снижает срок их эксплуатации и также может приводить к авариям [3].

Данное исследование заключается в изучении взаимосвязи структура-свойства для новых ингибиторов на основе водорастворимых полиуретанов. Варьирование диэтанолламинов, различающихся по характеру N-заместителей (метил, n-бутил, трет-бутил), позволяло получать полимеры с различными целевыми свойствами. Показано, что синтезированные полиуретаны обладают свойствами ингибиторов комплексного действия, т.е. ингибируют как процессы гидратообразования, так и процессы коррозии. Усиление силы ингибирования связано с повышением гидрофобности молекул. Полимеры с повышенным содержанием диэтанолламиновых фрагментов с n- или трет-бутиловым заместителем работали как ингибиторы двойного действия, демонстрируя почти такую же эффективность, как и коммерческие реагенты (Luvicap 55W) при низкой концентрации (0,25 масс. %). Предварительные исследования показали, что синтезированные полиуретаны так же как и Luvicap 55W относятся к материалам трудно биологически разлагаемым. Значения BOD_5/COD_{cr} составило 0,096 и 0,161 для WPU-6 и WPU-7 соответственно, по сравнению с 0,152 для коммерческого ингибитора образования гидратов (Luvicap 55W). Поскольку полученные полиуретаны обладают бифункциональным действием и работают при достаточно низких концентрациях, ожидается, что их использование снизит эксплуатационные расходы и отрицательное воздействие на окружающую среду.

Литература

1. Sloan, E.D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates // Nature. 2003, №426, p. 353.
2. Hassanpouryouzband, A., Joonaki, E., Farahani, M.V., Takeya, S., Ruppel, C., Yang, J., English, N.J., Schicks, J.M., Edlmann, K., Mehrabian, H. Gas hydrates in sustainable chemistry // Chemical society reviews. 2020, №49, p. 5225–5309.
3. Raja, P.B., Ismail, M., Ghoreishiamiri, S., Mirza, J., Ismail, M.C., Kakooei, S., Rahim, A.A. Reviews on corrosion inhibitors: A short view. // Chemical Engineering Communications. 2016, №203, p. 1145–1156.





Исследование методик предотвращения потускнения серебряных сплавов

Ярошенко М.А.

Студент, 3 курса бакалавриата

Российский Технологический университет «МИРЭА», Москва, Россия

E-mail: margaritaopt@mail.ru

Потускнение серебра представляет собой частный случай атмосферной газовой коррозии и объясняется химическим взаимодействием серебра с сернистыми соединениями, входящими в состав воздуха и воды. Присутствующие в среде газообразные вещества, такие как соединения серы, соединения хлора или озон, приводят к изменениям внешних характеристик поверхности серебряных изделий.

Следует отметить, что чистое серебро является достаточно мягким металлом, который очень легко обрабатывается, и также легко изменяет свою форму в серебряных изделиях. В состав ювелирных сплавов обязательно вводится ряд легирующих добавок, улучшающих механические, технологические, эстетические характеристики. Наиболее часто встречается сплав серебра с медью. Однако, медь, входящая в состав серебряных сплавов, при взаимодействии с серой, дает - сульфид меди черного цвета. Сульфид меди, как и сульфид серебра, придает изделию из серебра чёрный оттенок. Чем больше меди находится в сплаве серебра, тем интенсивней идет процесс потускнения серебра [1-2]. Следовательно, интенсивность окисления серебра зависит от его пробы, то есть от вида и количества легирующих добавок в сплаве

Цель данной работы заключалась в нахождении и оптимизации методов предотвращения процесса потускнения серебра.

Для исследования и анализа нами был выбран и отработан метод защиты от потускнения с использованием сорбентов, то есть поглотителей сернистых соединений. Он представляет собой разновидность методов превентивной консервации. Прост в применении, не причиняет вреда защищаемым объектам, так как напрямую не взаимодействует с ними, и обладает умеренной стоимостью, что делает его доступных для широкого круга музеев.

В качестве сорбентов были исследованы: силикагель КСМГ, активированный уголь марки АГ-3 как дополнительно обработанные, так и не обработанные ингибитором.

Наибольшую эффективность защиты серебряных сплавов от потускнения демонстрирует защитная система АГ-3+3% МЭА, она оценивается в 59%. Ингибиторный эффект составил 2,4.

Продемонстрирована эффективность применения сорбентов поглотителей сернистых соединений в сочетании с ингибиторами коррозии. Для исследованных защитных систем показатель эффективности составляет от 13% [система КСМГ+15% МЭА] до 59% [система АГ-3+3% МЭА].

В ходе проведенных исследований, показано, что применение сорбентов в сочетании с ингибиторами паровой фазы позволяет добиться снижения скорости потускнения серебряных сплавов.

Литература

1. I. Tissot, O. C. Monteiro, M. A. Barreiros, J. Correia and M. F. Guerra «Corrosion of silver alloys in sulphide environments: a multianalytical approach for surface characterisation», The Royal Society of Chemistry 2016, 6, 51856–51863
2. Teresa Palomar, Blanca Ramírez Barat, Emilio Cano «Evaluation of cleaning treatments for tarnished silver: the conservator's perspective», International Journal of Conservation Science, 2018.





Исследование взаимодействия перфтордекалина со фтором

Яхина Д.Н.

Аспирант, 3 курс

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: yahina@tpu.ru

Перспективным способом получения фторированных полиэфиров может стать метод газожидкостного неструктивного водородзаместительного фторирования полиэфиров, в котором в качестве фторирующей среды используют фтор, растворенный в перфторированной жидкости [1]. Средой для проведения процессов газожидкостного фторирования может быть перфтордекалин (ПФД), инертное вещество с температурой кипения 142 °С, в котором растворимость фтора составляет $3-4 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{МПа}^{-1}$ [2].

Одним из основных вопросов, возникающих при разработке данного метода, является стабильность ПФД по отношению ко фтору. Ранее было показано, что основным газообразным продуктом фторирования ПФД является тетрафторметан (ТФМ). Скорость расходования фтора, рассчитанная по скорости образования ТФМ, при фторировании технического ПФД с содержанием основного вещества 93% в диапазоне температуры 50-120 °С снижается со временем и при 80 °С через 2 часа составляет величину порядка $1 \text{ мкг}_{\text{F}_2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ [2].

Для исследования фторирования полиалкиленоксидов авторы выбрали ПФД с содержанием основного вещества 99,16 %. Скорость его фторирования исследовали в барботажном стальном реакторе объёмом 200 мл (высота – 600 мм, диаметр – 25 мм), в который загружали ПФД и подавали с заданным расходом фтор-азотную смесь, поддерживая температуру в реакторе на определённом уровне. Состав газов на выходе из реактора анализировали хроматографически, определяя концентрацию в нём ТФМ.

Опыты проводили при температуре в реакторе 50-120 °С и концентрации фтора во фтор-азотной смеси 5-10 об.%. Концентрация ТФМ в газовом потоке на выходе из реактора изменялась в диапазоне 100-200 ppm. При этом концентрация ТФМ не зависела от времени отбора пробы, в отличие от результатов, приведённых в [2].

По расходу ТФМ на выходе из реактора определяли скорость поглощения фтора с образованием ТФМ. При расчёте скорости поглощения фтора поток ТФМ, поступавший в реактор со фтором, вычитали из потока ТФМ на выходе из реактора.

В указанных условиях скорость расходования фтора с образованием ТФМ изменялась в диапазоне $1,4-2,9 \text{ мкг}_{\text{F}_2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$, что коррелирует с данными [2]. Отсутствие зависимости концентрации ТФМ в газовом потоке на выходе из реактора от времени отбора пробы подтверждает сделанное в [2] предположение, что фторированию подвергаются в основном присутствующие в техническом ПФД примеси, а скорость фторирования самого ПФД существенно ниже. Потери фтора при фторировании ПФД с образованием ТФМ составляли величину порядка $10^{-1} \%$ от всего поданного в реактор фтора, что является пренебрежимо малой величиной.

Работа выполнена в рамках проекта FSWW-2020-0020 при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору Пашкевичу Д.С., а также коллегам Белову Н.А., Иванову А.А., Андрееву А.А., Камбуру П.С., Шагалову В.В.

Литература

1. Blinov, I.A., Mukhortov, D.A., Yampolskii, Y.P., Belov, N.A., Alentiev, A.Y., Chirkov, S.V. Direct fluorination of poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide in perfluorinated liquid medium // Journal of Fluorine Chemistry. 2020, № 234. p. 10.
2. Камбур П.С., Пашкевич Д.С., Алексеев Ю.И., Ямпольский Ю.П., Алентьев А.Ю. Взаимодействие перфторированных жидкостей с фтором в газожидкостном реакторе // Журнал прикладной химии. 2019, Т.92. Вып.5. С. 27-32.



Thermoresponsive macromolecular nanostructures with dynamic properties based on Si nanoparticles

Nikitina A. A.¹, Milichko V. A.^{1,2}, Novikov A. S.^{1,3}, Kivshar Yu. S.¹, Skorb E. V.¹

Аспирант, 2 курс

¹ITMO University, Saint-Petersburg, Russia,

²Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, France

³Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: nikitina@itmo.ru

Dielectric nanophotonics materials find a wide application in stimuli-responsive optical materials in and bio-integrated applications. These structures are highlighted by a high refractive index, low optical losses within the visible and infrared ranges. The present approaches have disadvantages, as they need strong external stimuli, for example, illumination by intense pulsed irradiation, which leads to a significant physical alteration of organic surroundings [1,2].

We suggest a novel strategy for the silicon nanoparticles (Si NP) as functionalization or decoration by polyelectrolytes (PE). The discovery of reversible switching by external stimuli in polymer brushes. The responsive behavior of copolymer assembly is based on hydrophobic-hydrophilic interaction. Synthetic polymer systems are often prepared for a broad range of networks, and self-assembled multilayered thin films.

Heparin (Hep) and polystyrenesulfonate (PSS) were used for decoration Si NP. A favorable assembly of similarity-charged polyelectrolytes was approved with density functional theory (DFT). Tuning optical response was investigated with He-Ne laser (632.8 nm). Significant reversible spectra shift was observed. Light-induced tuning of the optical response of silicon nanoparticles covered by PE shell occurs due to light-induced heating and concomitant swelling of the shell reversibly up to 120 °C. This effect was used to tune the Mie-type resonance investigation. A significant spectra shift was observed. The driving force of the changing of the thickness of polyelectrolyte shell. Shrinkage was also confirmed by transition electron microscopy (TEM) and -potential measurements with different temperatures.

In summary, we propose thermo-sensitive system with dynamic tuning optical scattering spectra. Our funding has com-applications, such as responsive biointerfaces that are functionally pairing different architectures one should consider dynamics.

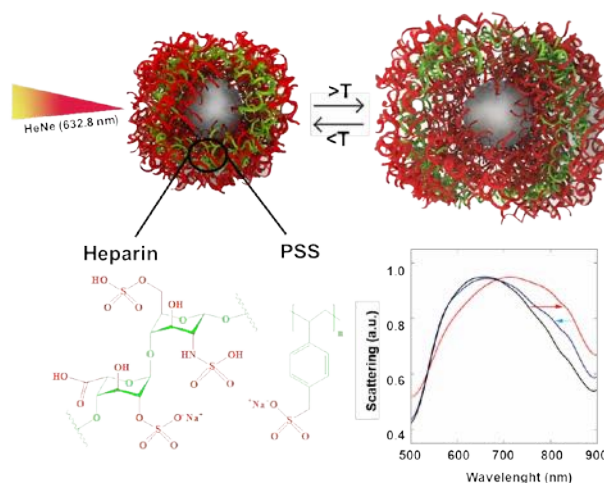


Figure 1 – Schematic illustration of the application thermo-sensitive Si NP/Hep/PSS and scattering spectra for the system.

References

1. Bahng J.H. et al. Mie Resonance Engineering in Meta-Shell Supraparticles for Nanoscale Nonlinear Optics // ACS Nano. 2020. Vol. 14, № 12. P. 17203–17212.
2. Zhang C. et al. Lighting up silicon nanoparticles with Mie resonances // Nat. Commun. 018. Vol. 9, № 1. P. 1–7.

**Extraction recovery vanadylporphyrin complexes from the oil “North Buzachi”*****Smaiyl Madi Bekezhanuly, Seisembekova Anar Bauyrzhankyzy****Master student 2nd year, PhD**Al-Farabi Kazakh National University,**Faculty chemistry and chemical technology, Almaty, Kazakhstan**E-mail: seysembekovaanar@gmail.com*

High-viscosity heavy oils concentrate sulfur and metals with a high content of vanadium and nickel in metalloporphyrin forms, and one of the most common forms of petroleum metalloporphyrins is vanadylporphyrins. These compounds are catalytic poisons for oil refining processes and thus contribute to high-temperature corrosion of equipment surfaces, reducing the service life of turbojet, diesel and boiler plants [1-3].

In the present work, the extraction recovery of porphyrin complexes from the oil of the North Buzachi deposits (Kazakhstan) was carried out with the aim of their further use for the synthesis of catalytic systems.

To extract free porphyrin complexes, the oil sample, freed from water and mechanical impurities, was sequentially extracted with ten portions of solvent (DMFA, ethanol, acetone, acetonitrile) taken in the amount of 25 % by volume of oil. The obtained extracts were washed with water, followed by drying with sodium sulfate, the solvent was distilled under vacuum, then to identify the composition and determine the types of porphyrins in the obtained extracts, their adsorption chromatographic fractionation was carried out on a column with ASCG grade silica gel, followed by spectrophotometry.

Thus, the process of extraction porphyrin complexes of vanadium from oil and gas regions “North Buzachi”. It was found that when extracting porphyrin complexes, the yield of vanadylporphyrin complexes using as extractants was: ethanol 42.1 %; acetone 33.3 %; acetonitrile 56.1 % and DMFA 75.7 %. It is proved that the chromatographic separation of vanadylporphyrin complexes of North Buzachi oils reveals seven main fractions representing all types of known oil porphyrin structures with a predominance of ethio-, rodo – and DPEP types with four absorption maxima at 500 nm, 530 nm, 570 nm and 590 nm.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the Ministry of Science and Education of the Republic of Kazakhstan (project AP08856825-OT-20 dated 01.10. 2020, "The use of vanadium porphyrins extracted from Kazakhstani oils for the catalytic processing of petroleum products").

References

1. H.S. Silva, A.C.R. Sodero, J.P. Korb, A. Alfara, P. Giusti, G. Vallverdu, D. Begue, I. Baraille, B. Bouyssiere, The role of metalloporphyrins on the physical-chemical properties of petroleum fluids, *Fuel* 188 (2017) 374–381.
2. Wandekoken, F. G., Duyck, C. B., Fonseca, T. C. O., & Saint’Pierre, T. D. Method for the quantification of vanadyl porphyrins in fractions of crude oils by High Performance Liquid Chromatography–Flow Injection–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy / Spectrochimica Acta Part B* 119 (2016) 1–9
3. Luz, M. S., & Oliveira, P. V. (2019). Non-chromatographic method for separation and determination of Fe, Ni and V porphyrins in crude oil / *Talanta* 199 (2019) 147–154



**Inkjet printing of perovskites for phase holograms protection****Smirnov A.A., Statsenko T.G., Pogosian T.N. Vinogradov A.V.***2nd-year master student**Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, MegaFaculty of Biotechnology and Low-Temperature Systems, Saints-Petersburg, Russia (ITMO University, SCAMT International Science Center)**E-mail: a_smirnov@scamt-itmo.ru*

Perovskite quantum dots are one of the most important luminescent materials for use in security printing due to their bright photoluminescence and resistance to fading [1]. In addition to their unique physical properties, simple methods for the synthesis of perovskite quantum dots from a solution deserve attention [2]. Inkjet printing of nanocrystals can be carried out both with ready-made quantum dots located in the liquid component of ink [3] and with a solution of precursors, from which particles crystallize when the drop dries [4].

The goal of the project is to solve two problems. The first task is practical, which consists of studying the crystallization and spatial distribution of perovskite nanocrystals in the thickness and on the surface of the polymer film. The second task connects with application, where it is necessary to create a hologram with a hidden image, developed under the influence of UV light, using inkjet printing.

The scientific novelty of the project lies in the creation of images using inkjet printing on a polymer film with a phase hologram. Such images, when checked by UV radiation, will give a luminescent response depending on the printing parameters. The proposed images are created in one or several layers by applying a solution of precursors of perovskite nanocrystals to a polymer film with a phase hologram. The task of the project is to find out whether the crystallization of the perovskite phase can cause and fix the swelling of the polymer film layers, provide a change in its period and a shift of planes, thereby creating a photonic image visible under normal lighting. The hidden image should be formed by luminescent crystals of perovskites deposited from solution on the surface of the film and inside it.

In this study, it is planned to use perovskites of the composition MAPbBr₃, MAPbI₃, FAPbI₃ (formamidinium cation), GuaPbI₃ (guanidinium cation), which exhibit luminescence of different intensities at different wavelengths of the visible spectrum. At the moment, inkjet printing of DMSO with salts of precursors of MABr and PbBr perovskite nanocrystals dissolved in it on a polymer film with a phase hologram has been established. For this, the waveform, nozzle voltage, drop spacing, cartridge and substrate temperature were selected. A test pattern with a size of 1x1 mm is printed and studied.

1. Sun C. et al. Stimuli-responsive inks based on perovskite quantum dots for advanced full-color information encryption and decryption //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – Т. 11. – №. 8. – С. 8210-8216.
2. Jung M. et al. Perovskite precursor solution chemistry: from fundamentals to photovoltaic applications //Chemical Society Reviews. – 2019. – Т. 48. – №. 7. – С. 2011-2038.
3. Yang P. et al. High-resolution inkjet printing of quantum dot light-emitting microdiode arrays //Advanced Optical Materials. – 2020. – Т. 8. – №. 1. – С. 1901429.
4. Shi L. et al. In situ inkjet printing strategy for fabricating perovskite quantum dot patterns //Advanced Functional Materials. – 2019. – Т. 29. – №. 37. – С. 1903648.





Deoxygenation of coconut oil over industrial catalyst $\text{MoO}_3/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for fuel hydrocarbons

Voropaev P.A., Zolotareva M.S., Shtepa O.I.

Four-year student, Bachelor

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Faculty of Petroleum Chemistry and Polymer Materials

E-mail: paulusv@bk.ru

Nowadays, the power industry is rapidly changing due to the increase of ecology monitoring on our planet. Gradual substitution of traditional hydrocarbons for ecologically pure synthetic analogues is considered as one of the most perspective breakthrough directions for several future decades.

Over recent years, scientists conducted and published plenty of researches in this area. They investigated both theoretic parts of processes, including mechanisms of reactions, and its variables – catalyst, process conditions, feedstock etc. Deoxygenation of fatty acids involving the removal of oxygen from a molecule is one of the most widely discussed topics in the academic field.

This research includes the analysis of the deoxygenation process of coconut oil over industrial catalyst $\text{MoO}_3/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for fuel hydrocarbons. The main objectives are to investigate the affection of hydrogen partial pressure and the degree of dispersion on the conversion of fatty acids in this process.

During this work, the optimal conditions for the deoxygenation to receive $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ fuel hydrocarbons were defined. Cetane was used as a solvent. The initial mixture of 30 g of fatty acids, 70 g of solvent and 1 g of catalyst was loaded into a batch reactor of the autoclave type 4568NT. The process was carried out with a temperature of 330 °C, a mixing speed of 500 rpm, a partial pressure of hydrogen (10-50 atm.) and the various degree of catalyst dispersion. The conversion of fatty acids was determined by potentiometric titration of selected aliquots of the reaction mixture on an automatic titrator, "Aquila" model ATP-02.

The results of the studies illustrate that the most significant conversion of fatty acids (32.1% respectively) is achieved by using a finely dispersed catalyst, as well as carrying out the process with a partial pressure of 40 atm of hydrogen. At the same time, it was found that the degree of dispersion of the catalyst also affects the conversion parameter, which is subject to the further investigation.





ПОДСЕКЦИЯ

ХИМИЯ ЖИВЫХ СИСТЕМ, НАНОБИОМАТЕРИАЛЫ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ

Жюри:

Клячко Наталья Львовна, *д.х.н., проф. (председатель)*

Королёва Ольга Николаевна, *к.х.н., с.н.с. (зам. председателя)*

Смирнов Сергей Александрович, *н.с. (секретарь)*

Еремеев Николай Леонидович, *д.х.н., в.н.с.*

Метелёв Валерий Георгиевич, *д.х.н., в.н.с.*

Коршунова Галина Анатольевна, *д.х.н., в.н.с.*

Тишков Владимир Иванович, *д.х.н., проф.*

Кудряшова Елена Вадимовна, *д.х.н., проф.*

Упоров Игорь Владимирович, *к.ф.-м.н., в.н.с.*

Белогурова Наталья Георгиевна, *к.х.н., доц.*

Ле-Дейген Ирина Михайловна, *к.х.н., доц.*

Белова Алла Борисовна, *к.х.н., с.н.с.*

Чубарь Татьяна Анатольевна, *к.х.н., асс.*

Елкина Дарья Александровна, *вед. инженер*





Разработка и оптимизация полимер-содержащих наночастиц супероксиддисмутазы для терапии контузионной травмы спинного мозга

Алексашкин А.Д., Ванеев А.Н., Клячко Н.Л.

Аспирант, выпускник

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: AntonD.Aleksashkin@gmail.com

Для терапии различных патологий, связанных с окислительным стрессом, может применяться антиоксидантная терапия. Самыми эффективными антиоксидантами являются антиоксидантные ферменты – супероксиддисмутаза (СОД), каталаза и глутатионпероксидаза. Однако введение нативных ферментов в организм неэффективно вследствие их быстрой инактивации. Одним из методов повышения стабильности ферментов является включение их в состав наночастиц. Целью данной работы была разработка метода получения наночастиц СОД на основе блок-иономерных комплексов и исследование физико-химических и биологических свойств полученных наночастиц.

Для получения наночастиц последовательно смешивали растворы СОД и заряженных полимеров, для стабилизации добавляли сшивающие агенты. Непрореагировавшие реагенты удаляли с помощью центрифужных фильтров. Варьировали соотношение СОД:полимеры:сшивающие агенты. Определяли выход по белку, удельную активность СОД, размер и заряд. Для оценки стабильности проводили электрофорез, определяли степень удерживания СОД в частицах и анализировали стабильность наночастиц в культуре клеток НЕК 293. Изучали влияние стабильности частиц на время циркуляции после внутривенного введения и на терапевтическую активность на модели контузионной травмы спинного мозга крыс.

В результате разработаны методы синтеза однослойных (полимер и СОД) и двухслойных (СОД и два слоя полимера) наночастиц СОД. Варьировали природу и соотношение компонентов системы, pH, состав буфера и др. условия. Метод получения однослойных наночастиц позволяет получать частицы диаметром 51 нм со слабоположительным зарядом, выходом по белку 32%, удельной активностью СОД 24%. Метод получения двухслойных наночастиц позволяет получать частицы диаметром 44 нм со слабоотрицательным зарядом, выходом по белку 76%, удельной активностью СОД 49%. Двухслойные наночастицы обладают большей стабильностью по сравнению с однослойными: степень удерживания СОД в составе частиц составляет 92% и 69% в двухслойных и однослойных наночастицах соответственно; при добавлении к клеткам двухслойные наночастицы остаются целыми на протяжении минимум 30 минут, в то время как однослойные наночастицы распадаются; время полувыведения СОД после внутривенного введения крысам в составе двухслойных и однослойных наночастиц составляет 60 и 6 минут соответственно. В совместном эксперименте с исследователями Центра им. Сербского изучена терапевтическая эффективность наночастиц СОД. [Nukolova, et.al. J. Control. Release, 2018]. Показано, что в дозировке 5 000 Ед/кг веса крыс на модели контузионной травмы спинного мозга крыс: при травме средней степени тяжести животные практически полностью восстанавливаются после введения двухслойных наночастиц (19 из 21 балла на шкале оценки двигательной активности), тогда как при введении однослойных наночастиц двигательная активность восстанавливается только до 10 баллов. При травме сильной степени тяжести двигательная активность восстанавливается до 12 баллов при использовании двухслойных наночастиц, до 6 – при использовании однослойных наночастиц.

Работа выполнена при поддержке проекта государственного задания АААА-А21-121011290089-4.





Разработка метода определения флуниксина в продуктах питания

Арутюнян Д.А., Шанин И.А.

Студент, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: dmitrii.arutiunian@chemistry.msu.ru

Применение лекарственных препаратов в ветеринарии вызывает их проникновение в продукты питания и создает опасность для человека. Флуниксин (ФЛУ) - нестероидное медицинское средство широкого спектра действия, используемое в ветеринарии для лечения воспалительных процессов и снятия болевых синдромов различного генеза у лошадей, рогатого скота, а также свиней. Для осуществления контроля содержания лекарственных препаратов в различных биологических объектах и пищевых продуктах необходимы простые и доступные аналитические методы. Перспективными методами для определения концентрации лекарственных препаратов являются иммунохимические методы анализа, характеризующиеся высокой экспрессностью и чувствительностью, специфичностью и возможностью одновременного анализа большого количества образцов. Метод поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) обладает всеми вышеперечисленными характеристиками.

Целью работы являлась разработка и оптимизация методов определения флуниксина в продуктах питания. Основная задача, возникающая при разработке методик ПФИА – получение иммунореагентов: специфических антител и трейсеров (антигена, связанного с флуоресцентной меткой). С целью подбора наиболее оптимальных реагентов для анализа была оценена специфичность взаимодействия в системе антиген-антитело. Основными параметрами, позволяющими найти оптимальную пару трейсер-антитела, являются термодинамические константы их связывания (комплексообразования). Были получены трейсеры с разными флуоресцентными метками: АМФ (аминометилафлуоресцеин), ЕДФ (этилендиамин флуоресцеин) и ДТАФ (5-([4,6-дихлоротриазин-2-ил]амино)-флуоресцеин). Показано, что трейсер ФЛУ-ДТАФ не связывается с антителами кролика, полученные против флуниксина. В работе были оптимизированы рабочие концентрации трейсеров и антител, обеспечивающих максимальное значение аналитического сигнала (mP), сопоставлены результаты определения флуниксина способами двухстадийного и одностадийного поляризационного флуоресцентного иммуноанализа. Предел обнаружения флуниксина в двухстадийном ПФИА составил 0,2 мкг/мл. Методика апробирована при определении флуниксина в молоке способом введено/найдено. Изучение кросс-реактивности поликлональных антител, полученных на ФЛУ, показало высокую специфичность данных антител к препарату, рассчитанные коэффициенты перекрестного реагирования на соединения родственной структуры не превышали 0,01%.

Таким образом, в данной работе разработан и оптимизирован метод определения флуниксина в продуктах питания методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа. Проведенные исследования показали, что результаты определения флуниксина в молоке характеризуются высокой воспроизводимостью и селективностью, поэтому методика может быть рекомендована для контроля безопасности пищевой продукции и выявления следовых концентраций флуниксина в молоке.



**Разработка метода определения тилозина в воде****Багдасарян А.А.***Студентка, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: aida.bagdasarian@chemistry.msu.ru*

Тилозин (TYL) - макролидный антибиотик и бактериостатическая кормовая добавка, применяемая в ветеринарии для улучшения роста и предотвращения респираторных и кишечных инфекций у свиней и крупного рогатого скота. Чрезмерное применение тилозина может привести к выявлению антибиотиков в продуктах питания, например, в молоке, яйцах, мясе, что представляет опасность для здоровья людей. Остаточное содержание антибиотиков в пище может вызывать побочные эффекты: аллергические реакции, сыпь, тошноту и т.д. Поэтому поиск быстрого и недорогого способа обнаружения тилозина является актуальной задачей. Перспективными методами для определения концентрации тилозина являются иммунохимические методы анализа, характеризующиеся высокой чувствительностью, специфичностью и возможностью одновременного анализа большого количества образцов. Один из них - метод поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (FPIA).

Целью работы являлась разработка и оптимизация методов определения тилозина в воде.

Основная задача, возникающая при разработке методик FPIA, получение иммунореагентов - специфических антител и трейсеров (антигенов, связанных с флуоресцентными метками). С целью подбора наиболее оптимальных реагентов для анализа оценивают специфичность взаимодействия в системе антиген-антитело. Получены трейсеры TYL с разными флуоресцентными метками: флуоресцеин (FLU) и NBD- этилендиамин и Alexa488. Показано, что трейсеры TYL-Alexa и TYL-NBD не связываются с антителами кролика, полученными против тилозина, что может быть вызвано возникновением стерических затруднений при взаимодействии меченого антигена с антителом. Трейсер TYL-FLU показал хорошие характеристики связывания с антителами. Определены и протестированы рабочие концентрации трейсеров и антител, обеспечивающих максимальное значение аналитического сигнала (mP), построены градуировочные графики для определения тилозина и определены аналитические характеристики метода. Исследование перекрестной реактивности родственных макролидов (рокситромицина, азитромицина, кларитромицина, дирипромицина и тулатромицина) на антителах кролика, показало, что полученные антитела специфичны только к тилозину. Рассчитанные коэффициенты перекрестного реагирования на соединения родственной структуры не превышали 5 %.

Таким образом, в данной работе разработан и оптимизирован высокоспецифичный метод определения тилозина поляризационным флуоресцентным иммуноанализом.



**Взаимодействие липосомальных систем с компонентами сыворотки крови****Боброва Н.А., Кудряшова Е.В.***Студент, 4 курс специалитета**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: nat.bobrowa@yandex.ru*

Взаимодействие липосом с компонентами крови – первый физиологический барьер на пути к целевым клеткам и тканям. Любой наноноситель при контакте с плазмой крови покрывается белками и их комплексами с липидами. Образуется так называемая белковая корона. Данный комплекс имеет модифицированные физико-химические свойства поверхности, другое поведение в кровотоке, фармакинетику и биораспределение инкапсулированного лекарства. Иными словами, образуется новая система доставки. Однако, картина взаимодействий белков плазмы с липосомами до сих пор остается фрагментарной. Часто в коронах детектируют белки-опсоины, они способствуют узнаванию липосом рецепторами иммунокомпетентных клеток и потере стабильности. Поэтому исследование поведения новых липосомальных препаратов в плазме крови актуально. Целью настоящей работы являлось изучение взаимодействия липосомальных систем с компонентами сыворотки крови и влияние на фазовый переход нейтральных и анионных липосом методом ИК-спектроскопии Фурье.

Из литературы известно, что полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ на ИК-спектрах чувствительны к изменениям подвижности гидрофобных цепей. С другой стороны полосы поглощения карбонильной чувствительны к изменению степени гидратации данных функциональных групп [1]. В качестве наноносителей были использованы нейтральные липосомы на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ), анионные липосомы с 20- и 30-процентным содержанием кардиолипина (КЛ) и анионные липосомы в присутствии гликоль-хитозана. Бычий сывороточный альбумин (БСА) был взят в качестве модели компонентов сыворотки крови.

Образование белковой короны с анионными липосомами приводит к высокочастотному сдвигу небольшому (от 2917 до 2919 cm^{-1} и от 2849 до 2850 cm^{-1}) полос поглощения $\text{C}=\text{O}_{\text{as}}$ и $\text{C}=\text{O}_{\text{s}}$, что указывает на разупорядочивание бислоя. В тоже время для карбонильной группы наблюдается низкочастотный сдвиг (от 1738 до 1732 cm^{-1}), демонстрирующий образование новых водородных связей на границе раздела липид – вода. При изучении термограмм липосом ДПФХ/КЛ 80/20 обнаружены два фазовых перехода с разным содержанием КЛ (при 27-30°C и при 35-37°C). Образование белковой короны с БСА приводит к небольшому увеличению фазового перехода на 2-3°C. Выраженный минимум при 39°C указывает на снижении подвижности липидов и высокую стабилизацию липидного бислоя. Таким образом, образование белковой короны при взаимодействии липосомальной системы с БСА приводит к изменению физико-химических свойств наноносителей.

Литература

1. Le-Deygen I.M., Vlasova K.Y., Kudryashova E.V.: Magnetic Nanorods for Remote Disruption of Lipid Membranes by Non-heating Low Frequency Magnetic Field // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2019, V. 21. p. 102065-102075



Бислойные дисковые агрегаты на основе амфифилов различной структуры для трансдермальной доставки лекарственных веществ

Бодрова Т.Г., Буданова У.А., Себякин Ю.Л.

Студент, 2 курс магистратуры

Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

E-mail: btatg2014@yandex.ru

Бицеллы – новое поколение гибридных носителей – демонстрируют интегрированные свойства традиционных везикул на основе липидов и классических смешанных мицелл, что расширяет области их применения от диагностики и терапии опухолевых новообразований, доставки генетического материала (плазмидная ДНК или миРНК) до изучения тонких механизмов функционирования мембраносвязанных белков [1,2]. Бицеллы обладают повышенной эффективностью проникновения через эпидермис по сравнению с другими системами доставки лекарств, что делает их перспективной основой создания лекарств с трансдермальным введением [3].

В ходе проделанной работы изучены подходы к формированию бицелл на основе синтезированных нами ранее липотрипептида $\text{LysAsp}(\text{SerOC}_{14}\text{H}_{29})\text{SerOC}_{14}\text{H}_{29}$ или керасоомообразующего липида на основе дигидроксibenзойной кислоты с C_{12} алифатическими цепями и короткоцепочечного фосфолипида – дигексаноилфосфатидилхолина (ДФФХ) в соотношениях 1:1 и 5:4 (рис 1).

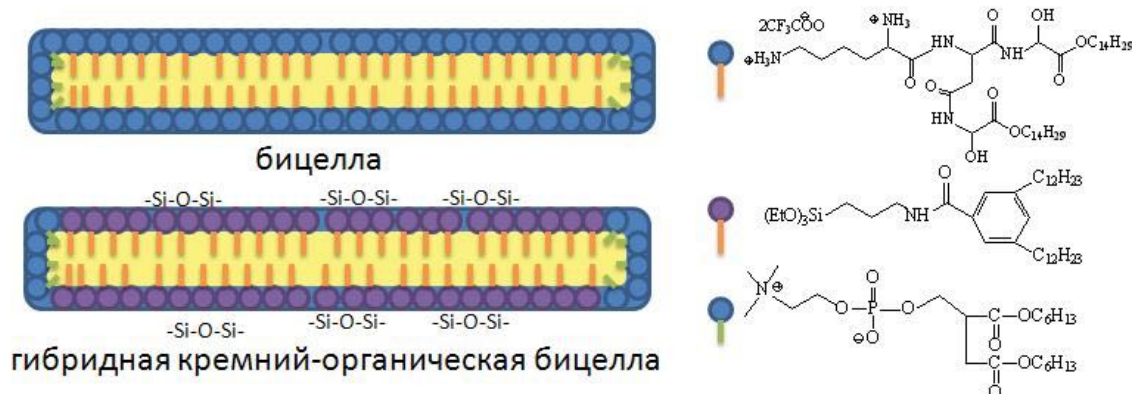


Рис.1. Схематичное изображение агрегатов и структуры входящих в них компонентов.

Размер сформированных дисковых мицелл и бицелл в смеси ДГФХ составил около 20 нм, при этом наблюдалась высокая степень монодисперсности (индекс полидисперсности 0.12).

Получены данные о скорости и эффективности проникновения агрегатов, нагруженных противоопухолевым препаратом доксорубицином в опухолевые линии клеток НСТ116 и МСF-7. Показано, что они преодолевают плазматическую мембрану, проникают в клетку в течение 15 мин и локализуются в цитоплазме, а затем в течение 1 ч аккумулируются в мембране ЭПР.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 19-04-00775.

Литература

1. Lin L., Wang X., Guo Y., Ren K., Li X., Jing L., Yue X., Zhang Q., Dai Z. Hybrid bicelles as a pH-sensitive nanocarrier for hydrophobic drug delivery // RSC Adv. 2016, №6. p. 79811-79821.
2. Hameed S., Bhattarai P., Dai Z. Cerasomes and Bicelles: Hybrid Bilayered Nanostructures With Silica-Like Surface in Cancer Theranostics // Frontiers in Chem. 2018, 6(127). p. 1-17.
3. Rubio L., Alonso C., Rodriguez G., Cocera M., Barbosa-Barros L., Coderch L., de la Maza A., Parra J.L., Lopez O. Bicellar systems as vehicle for the treatment of impaired skin // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2014, №86. p. 212–218.



Белковая инженерия структуры активного центра формиатдегидрогеназы из бактерий *Staphylococcus aureus*

Болотова С.Б.,¹ Юрченко Т.С.,¹ Пометун А.А.,^{1,2,3} Тишков В.И.^{1,2,3}

Студентка 6 курса

¹Кафедра химической энзимологии химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт биохимии имени А.Н. Баха, РАН, Москва, Россия
ЗОО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия

E-mail: seseg.bolotova@gmail.com

NAD⁺-зависимая формиатдегидрогеназа (КФ 1.2.1.2, ФДГ) – фермент, катализирующий окисление формиат-иона до углекислого газа при сопряженном восстановлении кофермента NAD(P)⁺ до NAD(P)H. ФДГ обнаружена в различных организмах и участвует в обеспечении клеток энергией. Формиатдегидрогеназа является белком, вырабатываемым в стрессовых условиях у растений и патогенных бактерий.

ФДГ используется в фундаментальных исследованиях как модельный фермент в изучении общих закономерностей механизма действия дегидрогеназ, а также находит широкое применение в биотехнологии в качестве катализатора регенерации NADH в биокаталитических процессах с участием дегидрогеназ. Преимуществами использования ФДГ являются необратимость катализируемой реакции, широкий pH-оптимум активности, высокая субстратная специфичность, а также низкая стоимость субстрата – формиат-иона и легкость отделения конечного продукта – углекислого газа. Таким образом, исследование свойств ФДГ представляет собой как фундаментальный, так и практический интерес.

В нашей лаборатории проводятся систематические исследования ФДГ из различных источников. В данной работе объектом изучения является рекомбинантная формиатдегидрогеназа из патогенных бактерий *Staphylococcus aureus* (SauФДГ). SauФДГ характеризуется низкой гомологией первичной последовательности по отношению к ФДГ из других организмов, а также уникальной пространственной структурой. Ранее проведенные в нашей лаборатории исследования показали, что SauФДГ обладает высокой температурной стабильностью и самой большой каталитической константой по сравнению с описанными ранее формиатдегидрогеназами; при этом недостатками SauФДГ являются высокие значения констант Михаэлиса по NAD⁺ и формиату. С целью улучшения каталитических параметров фермента методом рационального дизайна нами был проведен анализ структуры и первичной последовательности SauФДГ. В результате для сайт-направленного мутагенеза было выбрано два положения, для которых были получены и охарактеризованы четыре мутантных формы фермента. Для трех из них было показано уменьшение констант Михаэлиса и увеличение каталитической эффективности по NAD⁺ минимум в 2 раза по сравнению с ферментом дикого типа; для четвертой мутантной формы наблюдался обратный эффект. Также для мутантных форм была изучена кинетика термоинактивации и определены ее термодинамические параметры; было обнаружено, что в результате введения точечных мутаций в активный центр SauФДГ достигается снижение температурной стабильности минимум в 3 раза относительно фермента дикого типа и значительное увеличение активационных параметров процесса.

Для двух наиболее удачных полученных мутантных форм SauФДГ был проведен подбор оптимальной буферной системы, при использовании которой происходит улучшение связывания субстрата и кофермента – было обнаружено снижение констант Михаэлиса по NAD⁺ и формиату в 2 раза. При замене стандартной буферной системы на комплексный буфер также наблюдается увеличение температурной стабильности мутантных форм минимум в 4 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 20-04-00915А.





Разработка диагностической системы и моделирование кинетики процесса при аллельной дискриминации однонуклеотидного полиморфизма

Бровин А.Н.,¹ Павлова О.А.,² Владимиров И.А.,² Богомаз Д.И.^{1,2}

Студент, 2 курс магистратуры

¹Санкт-Петербургский Политехнический университет имени Петра Великого, Институт биомедицинских систем и биотехнологий, Санкт-Петербург, Россия

²ООО «Бигль»

E-mail: browin.andrew@gmail.com

Выявление однонуклеотидных замен является сложной и распространённой задачей в области диагностирования генетических заболеваний. В клинической диагностике для определения полиморфизмов используется технология на основе ПЦР в режиме реального времени в качестве золотого стандарта, обеспечивающего высокую скорость и производительность анализа при его относительно небольшой стоимости. Однако, по данным исследования [1], метод обладает существенными ограничениями по точности и специфичности из-за особенностей протекания биохимических реакций, лежащих в его основе. Ситуацию позволяют исправить модификации метода ПЦР с использованием Taqman зондов. Самой распространённой технологией повышения температуры отжига короткого зонда (фрагмента ДНК комплементарного искомой последовательности с флюорофорами) является добавление к зондовой последовательности синтетических LNA, MGB нуклеотидов [2]. Таким образом, вклад каждого неспаренного основания становится более существенным и анализ становится точнее, однако цена синтеза таких «присадок» увеличивает стоимость разработки всей системы в несколько раз.

В нашем исследовании испытывается альтернативный подход увеличения специфичности за счет добавления на стадии отжига зонда механизма контролируемой конкурирующей реакции. При добавлении в реакционную смесь двух зондовых последовательностей, отличающихся между собой в один нуклеотид и наличием красителя, происходит их конкурирующая гибридизация на целевой аллель гена. Из уравнений химической кинетики было получено, что соотношение начальных концентраций зондов с красителем и «заглушек» (зондов без красителей) позволяет задавать скорость каждой из реакции и регулировать эффективность амплификации на начальных этапах экспоненциального роста.

С помощью полученного в ходе экспериментов и моделирования оптимального соотношения концентраций зондов и заглушек была разработана диагностическая тест-система с максимальным показателем эффективности для генотипирования аутоиммунного лимфопролиферативного синдрома у кошек британской короткошерстной породы. Согласно экспериментальным данным, полученным по серии разбавлений ДНК матрицы, было выявлено, что система с конкурирующими зондами сработала на 10% эффективнее, чем предшествующая система без механизма конкуренции. Также был полностью исключен неспецифический отжиг зондов на нецелевой аллели гена. В дальнейшем планируется отработка методики на других тест-системах наследственных заболеваний кошек и формирование панели высоко эффективных и дешевых в производстве диагностических наборов генетического анализа для задач ветеринарной генетики.

Литература

1. Klein D. Quantification using real-time PCR technology: applications and limitations// J. Trends Mol Med. — 2002. — 8. N. 6. — P. 257 - 260.
2. You Y. et al. Design of LNA probes that improve mismatch discrimination //Nucleic acids research. – 2006. – Т. 34. – №. 8. – С. e60-e60.





Получение мультилигандных белковых структур

для адресной доставки к раковым клеткам

Бутылин А.А.,¹ Фролова А.Ю.,² Мартынов В.И.,² Пахомов А.А.²

Студент, 1 курс бакалавриата

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

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

E-mail: a.butylin2002@gmail.com

В результате многочисленных исследований было показано, что повышение экспрессии гена ErbB2 человеческого рецептора эпидермального фактора роста типа 2 (HER2/neu) наблюдается в случае целого ряда онкологических заболеваний. В настоящей работе были получены мультилигандные агенты на основе белковых конструкций, содержащих тетрамерный флуоресцентный белок и белок-миметик антител DARPIn (Designed Ankyrin Repeat Proteins), обладающий высокой аффинностью к онкомаркеру HER2/neu. Ожидается, что конструкция с несколькими лигандами способна к улучшенному связыванию с кластерами данных рецепторов, вероятность образования которых выше на раковых клетках. Обеспечение мультилигандности предполагается реализовать за счет использования флуоресцентных белков из коралловых полипов рода *Zoanthus* (zoanGFP, zoan2RFP), способных образовывать стабильные тетрамерные структуры.

С этой целью были получены генно-инженерные конструкции, кодирующие ген флуоресцентного белка zoanGFP или zoan2RFP и последовательность белка DARPIn в одной рамке считывания в различных комбинациях (zoanGFP/RFP-DARPIn, DARPIn-zoanGFP/RFP, DARPIn-zoanGFP/RFP-DARPIn). Целевые гены клонировались в вектор pET24b, содержащий ген, кодирующий lac-репрессор, а также содержащий lac-оперон после T7-промотора. Поэтому последующую наработку белков осуществляли в бактериальных клетках *E.coli* штамма BL21 (DE3) с применением ИПТГ в качестве агента, индуцирующего экспрессию. Поскольку целевые гены содержат участок, кодирующий гексагистидиновую последовательность (6xHis-Tag), выделение целевых белковых конструкций осуществляли при помощи металл-хелатной хроматографии на Ni-NTA агарозе. На данном этапе были наработаны и выделены белковые конструкции zoanGFP/RFP-DARPIn и DARPIn-zoanGFP/RFP в количествах, необходимых для дальнейших исследований. Планируется проведение исследований по связыванию данных белковых конструкций на клеточной линии SKBR-3, гиперэкспрессирующей рецептор HER2/neu.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-09166.





Низкомолекулярные участники биолюминесцентной системы почвенных червей *Henlea sp.*

Вавилов М.В.,¹ Петушков В.Н.,² Родионова Н.С.²

Аспирант 1-го года обучения

¹Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия

²Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: vavmat1996@gmail.com

В 2002 году в Сибири были обнаружены биолюминесцентные почвенные черви *Fridericia heliota* и *Henlea sp.* [1]. Отсутствие люминесценции в перекрестных реакциях показало, что биолюминесцентные системы этих организмов уникальны. Компоненты биолюминесцентной системы *F. heliota*, включающие АТФ и ионы Mg^{2+} , были установлены в 2014 году [2], в то время как работа по установлению строения низкомолекулярных компонентов биолюминесцентной системы *Henlea sp.* была начата только в 2019 году.

Хроматографический анализ экстрактов биомассы червей *Henlea sp.* показал, что биолюминесцентная система включает люциферин, люциферазу, кислород и ряд низкомолекулярных соединений. Было выявлено, что разделение компонентов биолюминесцентной системы *Henlea sp.* приводит к значительному снижению люминесцентной активности. Тогда как перекрестный анализ низкомолекулярных фракций выявил, что два низкомолекулярных компонента биомассы червей *Henlea sp.* восстанавливают люминесцентную активность при добавлении их к люциферин-люциферазной реакции. Эти вещества, получившие условные названия «Активатор Н» и «Активатор S» [3], обладали схожими хроматографическими и спектральными характеристиками с люциферинном, а максимумы флуоресценции активаторов, совпадали с максимумом биолюминесценции *Henlea sp. in vivo*, что позволило предположить, что один из них является конечным эмиттером кванта света. При этом спектральные и хроматографические данные ActH и ActS очень близки, что говорит о вероятном структурном сходстве активаторов.

Анализ данных ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения активаторов биолюминесценции *Henlea sp.* показал, что ActS отличается от ActH на одну сульфогруппу. Это позволило предположить, что ActS является сульфопроизводным молекулы ActH.

Структуры активаторов были установлены полным встречным синтезом. Полученные на данном этапе результаты позволят в дальнейшем однозначно определить роль этих соединений в биолюминесцентной системе *Henlea sp.*, а также позволят разработать метод выделения люциферина *Henlea sp.* в количествах достаточных для анализа и установления его структуры.

Работа поддержана грантом Президента для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2605.2020.4

Литература

1. Петушков В.Н., Родионова Н.С., Пуртов К.В., Бондарь В.С. Люминесцентная система почвенных энхитреид *Henlea sp.* (Annelida: Clitellata: Oligochaeta: Enchytraeidae) // ДАН 2002, Т. 385, № 3, С. 416-418
2. Царькова А. С. (2015) Синтез люциферина люминесцентного червя *Fridericia heliota* и его аналогов (Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук) // М.
3. Петушков В.Н., Родионова Н.С. Низкомолекулярные участники люминесцентной реакции сибирской энхитреиды *Henlea sp.* // ДАН 2018, Т. 481, № 4, С. 451-454





Определение каталитической активности L-аспарагиназы *Erwinia carotovora* спектральными методами в системе обращенных мицелл ПАВ

Ваничкин Д.А., Кудряшова Е.В.

Студент, 3 курс специалитета

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: daymon_way@mail.ru

L-Аспарагиназы активно используются при лечении острого лимфобластного лейкоза, а также при лечении ряда других опухолевых заболеваний. В то же время резерв повышения терапевтической эффективности L-аспарагиназ далеко не исчерпан. Так, детальный механизм антипролиферативного действия L-аспарагиназ до сих пор до конца не определен. Исследования молекулярных деталей действия L-аспарагиназных препаратов помимо фундаментальной значимости, позволит повысить терапевтическую эффективность применяемых в медицинской практике ферментов, и снизить риск развития побочных эффектов. Один из наименее изученных вопросов касается четвертичной структуры L-аспарагиназы в растворе при физиологических условиях. Неизвестно, какая именно олигомерная форма фермента обладает наибольшей каталитической активностью. Представление об олигомерной структуре L-аспарагиназы сформировано на основе данных кристаллографических исследований фермента, которые показали участие двух субъединиц в образовании каталитического центра фермента. Это означает, что димер L-аспарагиназы мог бы обладать каталитической активностью.

В представленной работе исследовано влияние олигомерного состава L-аспарагиназы на каталитическую активность фермента. Для этого применен подход, основанный на солюбилизации фермента в системе обращенных мицелл ПАВ. За счет варьирования степени гидратации внутренней полости мицелл, метод позволяет получать требуемые олигомерные формы фермента и изучить независимо их кинетические и структурные параметры.

В рамках нашей работы на основе спектральных методов мы разработали метод определения активности различных олигомерных форм фермента в системе обращенных мицелл ПАВ. Были определены каталитические параметры для каждой из форм.

В системе обращенных мицелл на основе АОТ в октане регистрировали изменение интенсивности пиков в ИК-спектре в процессе ферментативной реакции гидролиза L-аспарагина с образованием L-аспарагиновой кислоты. Анализируя полученные ИК-спектры определили каталитическую активность для степеней гидратации мицелл от 20 до 40, которые теоретически должны соответствовать функционированию димерной и тетрамерной формы фермента. Также эти степени гидратации были исследованы с помощью УФ-спектрофотометрии и флуоресцентной спектроскопии. Обнаружено, что в мицеллярной системе L-аспарагиназа способна функционировать как в тетрамерной, так и в димерной форме. Активность фермента в мицеллярной системе при оптимальных степенях гидратации сравнима с уровнем активности фермента в водном растворе.

Исследование влияния олигомеризации на каталитическую и цитостатическую активность открывает новые пути для выявления механизма действия L-аспарагиназ и разработки методов регуляции активности данных ферментов.



Молекулярное моделирование взаимодействия потенциальных индивидуальных компонентов гуминовых веществ с β -лактамазами

Владимиров С.А., Рухович Г.Д.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: vladimirof.work@gmail.com

Антибиотики на основе β -лактамов показали свою эффективность против широкого спектра бактериальных инфекций. Однако сегодня они теряют свою эффективность по причине появления и распространения антибиотикорезистентных штаммов бактерий.

Наиболее распространенным механизмом антибиотикорезистентности является расщепление β -лактамного кольца антибиотиков сериновыми β -лактамазами [1]. Существуют ингибиторы β -лактамаз, но они так же теряют свою эффективность к данным ферментам по причине появления мутантов, устойчивых к данным ингибиторам. Таким образом, актуальной является задача нахождения новых ингибиторов β -лактамаз.

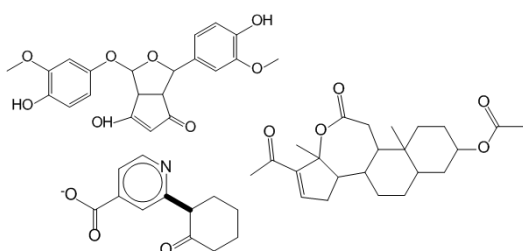


Рис. 1. Гипотетические индивидуальные компоненты смеси ГВ, обладающие наибольшей активностью по отношению к β -лактамазам TEM-1.

Интерес вызывают ингибиторы β -лактамаз, не имеющие в своей основе β -лактамного фрагмента. В данной работе в качестве потенциальных ингибиторов β -лактамаз исследуются гуминовые вещества (ГВ). Известно, что синтетические аналоги компонентов ГВ – фульвокислот, проявляют самостоятельную антибактериальную и ингибирующую активности [2].

Данные по ингибирующей активности различных фракций ГВ по отношению к сериновым β -лактамазам, а также их масс-спектры ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье были предоставлены лабораторией природных гуминовых систем Химического факультета МГУ. Для идентификации возможных индивидуальных компонентов смеси ГВ использовали процесс дерепликации на основе базы данных ChEMBL. Исследование воздействия предполагаемых индивидуальных компонентов смеси проводили с применением молекулярного докинга и молекулярной динамики.

В результате работы были идентифицированы предполагаемые индивидуальные компоненты смеси ГВ (рис. 1), предложен возможный механизм действия ГВ на β -лактамазы TEM-1, предложены структуры новых не- β -лактамных ингибиторов сериновых β -лактамаз гуминовой природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №20-63-47070).

Литература

1. Biondi, S., Long, S., Panunzio, M., & L Qin, W. Current trends in β -lactam based β -lactamases inhibitors. // *Current medicinal chemistry*, 2011 18(27), 4223-4236.
2. Leivers, S. W., & Warn, P. // *U.S. Patent No. 9,265,744*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2016.



Разработка новых липофильных производных 3'-азидо-3'-дезокситимидина на основе амидного изостера глицеролипидов

Войтик К.Д., Дарнотук Е.С.

Студент, 2 курс магистратуры

ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет»

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

E-mail: ksuha.maltsewa@yandex.ru

До настоящего времени наиболее эффективным лечением ВИЧ остается высокоактивная антиретровирусная терапия (ВААРТ). Принцип ее действия заключается в использовании нескольких препаратов, направленных на различные этапы жизнедеятельности вируса. Основу этой терапии составляют нуклеозидные ингибиторы обратной транскриптазы, в том числе AZT (3'-азидо-3'-дезокситимидин). Они вызывают прекращение удлинения цепи и активируются путем фосфорилирования. Однако низкая биодоступность, появление резистентности и ряда побочных эффектов приводят к необходимости создания различных модификаций данных анти-ВИЧ-препаратов [1].

Для решения задачи активно используют липидный пролекарственный подход. Посредством ковалентного связывания анти-ВИЧ нуклеозидов с липидным носителем (1,3-диацилглицерин, жирные кислоты, стероид или фосфолипид) осуществляют нацеливание лекарственного средства на лимфатический транспорт через эндогенные пути метаболизма липидов [2,3].

Известно, что амидофосфатные производные AZT представляют большой интерес, так как многие из них проявляют высокую противовирусную активность и повышенную устойчивость к химическому и ферментативному гидролизу [1]. В данной работе синтезировали липофильные производные AZT на основе 1,3-дипальмитоиламинопропан-2-ола, в котором фосфорный центр между структурными фрагментами молекул модифицирован остатками эфиров *L*-аланина. В организме такие соединения подвергаются ферментативному гидролизу, способствуя высвобождению фармакологически активного соединения в форме нуклеозидмонофосфата, что позволяет обойти лимитирующую стадию внутриклеточного фосфорилирования данного препарата [3]. Предполагается, что полученное соединение с высокой метаболической устойчивостью будет проявлять высокую анти-ВИЧ активность и низкую цитотоксичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ГЗ № 0706-2020-0019).

Литература

1. Eric Scholar. HIV Nucleoside Reverse Transcriptase Inhibitors // US.: Un. Of Neb. Med. Cent. 2007, p.3.
2. Zawilska J. B., Wojcieszak J. Prodrugs: A challenge for the drug development // Pharmacological Reports. 2013, p. 1-14.
3. Шастина Н.С., Баранова Е.О. Липидная стратегия повышения пероральной биодоступности нуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы ВИЧ // Вестник МИТХТ. 2011, Т.6, №2, с.71-80.





**Белковая инженерия активного центра формиатдегидрогеназы
из бактерий *Pseudomonas* sp.101**

Галаничева Н.П., Паршин П.Д., Пометун А.А., Тишков В.И.

Студентка, 6 курс специалитета

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

E-mail: gnatalia0@gmail.com

В настоящее время проводятся активные исследования NAD^+ -зависимых формиатдегидрогеназ (КФ 1.2.1.2, ФДГ) из различных источников как в теоретическом, так и практическом аспекте. ФДГ из бактерий *Pseudomonas* sp.101 является одним из наиболее стабильных ферментов среди описанных формиатдегидрогеназ. Широкое практическое применение ФДГ получила в процессах регенерации NADH в системах синтеза оптически активных соединений. Также ФДГ активно применяется в качестве биосенсоров на формиат. Превосходство формиатдегидрогеназы над другими ферментами при использовании в системе регенерации NADH обусловлено необратимостью катализируемой реакции, широким рН-оптимумом активности, строгой специфичностью фермента, а также невысокой стоимостью второго субстрата – формиата.

Ранее в нашей лаборатории были получены мутантные PseФДГ с точечными заменами, в результате чего удалось повысить химическую и температурную стабильности. Целью данной работы является объединение точечных замен в многоточечные мутанты и исследование их свойств.

Реакцию мутагенеза проводили с помощью полимеразной цепной реакции. Наличие в гене фермента только заданной мутации было подтверждено секвенированием. Далее было проведено культивирование рекомбинантных штаммов *E.coli* – продуцентов мутантных ферментов. Выделение и очистка мутантных ферментов проводилась с помощью гидрофобной хроматографии и с последующей гель-фильтрацией. Чистота полученных препаратов подтверждена с помощью белкового электрофореза в денатурирующих условиях. Ферменты получены в высокоочищенном состоянии.

Были изучены химическая стабильность и термостабильность, также определены кинетические параметры полученных мутантных форм. Показано, что многоточечные замены приводят к изменению стабильности, а также кинетических параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных – докторов наук Фонда Фундаментальных Исследований (МД-349.2021.1.4).





Разработка нового метода определения каталитических параметров L-аспарагиназы в сыворотке крови с применением ИК-спектроскопии

Генин А.К., Кудряшова Е.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: alex.genin@mail.ru

Целью данной работы является разработка диагностического метода определения активности L-аспарагиназы в сыворотке крови с помощью ИК-спектроскопии. Бактериальные аспарагиназы более 30 лет применяются в онкологической практике при комбинированной химиотерапии различных видов лейкозов. [1-2] Однако использование препаратов аспарагиназы для лечения ограничено некоторыми побочными эффектами [3]. Более того, фармакокинетика L-аспарагиназы находится в существенной зависимости от иммунного статуса организма. Для достижения терапевтического эффекта и во избежание аллергической реакции необходим непрерывный контроль активности фермента в кровотоке пациента. [4] Существующие на данный момент методы спектрофотометрии не позволяют проводить анализ напрямую в сыворотке крови, что значительно снижает их эффективность. [5] В связи с этим представляется актуальным создание новых методов определения каталитической активности фермента.

Для определения каталитических параметров L-аспарагиназы регистрировались ИК-спектры реакции гидролиза аспарагина и глутамина в присутствии фермента в натрий-фосфатном буфере и в сыворотке крови. Из полученного набора данных по характеристическим пикам аспарагина, аспарагиновой кислоты, глутамина и глутаминовой кислоты были построены кинетические кривые. Каталитические параметры L-аспарагиназы определяли посредством обработки полных кинетических кривых накопления продукта реакции и убывания субстрата. В результате проведенного эксперимента и обработки данных по уравнению Михаэлиса-Ментен методом двойных обратных координат были рассчитаны значения K_m и V_{max} L-аспарагиназы по отношению к аспарагину и глутамину. Также была проанализирована термостабильность фермента с использованием ИК-спектроскопии.

В результате проведенной работы были рассчитаны значения K_m , $k_{кат}$ и V_{max} , а также оценена глутаминазная активность. Показана перспективность применения данного метода для определения каталитических параметров L-аспарагиназы в сыворотке крови и для исследования фармакокинетики.

Литература

1. Ravindranath, Y., Abella, E., Krischer, J.P., Wiley, J., Inoue, S., Harris, M., Chauvenet, A., Alvarado, C.S., Dubowy, R., and Ritchey, A.K.: Acute myeloid leukemia (AML) in Down's syndrome is highly responsive to chemotherapy: experience on Pediatric Oncology Group AML Study 8498 // *Blood*, 1992, 80, 2210–2214.
2. Pui, C.H., and Evans, W.E.: Treatment of childhood acute lymphoblastic leukemia // *The New England Journal of Medicine*, 2006, 354, 166–178.
3. Billett, A.L., Carls, A., Gelber, R.D., and Sallan, S.E.: Allergic reactions to Erwinia asparaginase in children with acute lymphoblastic leukemia who had previous allergic reactions to Escherichia coli asparaginase // *Cancer*, 1992, 70, 201–206.
4. Cecconello D. K., Magalhães M. R., Werlang I. C. R., Martino Lecc M. L., Michalowski M. B., and Daudta L. E.: Asparaginase: an old drug with new questions // *Hematol Transfus Cell Ther.* 2020, 42, 275–282
5. Magri, A., Soler M.F., and Lopes A.M.: A critical analysis of L-asparaginase activity quantification methods—colorimetric methods versus high-performance liquid chromatography // *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2018, 410, 6985–6990





Определение констант диссоциации комплексов ДНК-аптамеров с рецептор-связывающим доменом S-белка вируса SARS-CoV-2
Грабовенко Ф.И.,¹ Абросимова Л.А.,¹ Зацепин Т.С.,^{1,2} Зверева М.Э.¹

Студент, 4 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

²*Сколковский институт науки и технологий, Факультет наук о жизни, Москва, Россия*

E-mail: fedor.grabovenko@chemistry.msu.ru

Продолжающаяся на данный момент пандемия Covid-19 затронула все сферы деятельности человека и привела к серьёзным социально-экономическим последствиям во всём мире. Важной составляющей контроля заболеваемости в условиях пандемии является высокоточная диагностика, поэтому создание новых систем детекции, с улучшенными показателями определения патогена (простота пробоподготовки, более широкий спектр исследуемых образцов и др.), является перспективным направлением для исследований. В текущем проекте разрабатывается сенсорная система прямого определения SARS-CoV-2 с использованием метода гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

Возбудителем новой коронавирусной инфекции является вирус SARS-CoV-2. S-белок, ответственный за проникновение вируса в клетку, является гликозилированным гетеротримером, состоящим из S1 и S2 субъединиц и трансмембранного якорного участка. На поверхности клетки-хозяина посредством рецептор-связывающего домена (RBD) S-белок связывается с ангиотензинпревращающим ферментом 2, что является необходимым шагом для слияния вирусной и клеточной мембран [1]. В связи с этим, RBD является перспективной мишенью для создания терапевтических препаратов и методов детекции вирусных частиц. В исследовании [2] было описано получение ДНК-аптамеров, по мнению авторов, специфически связывающих RBD-домен S-белка SARS-CoV-2. В настоящей работе для оценки специфичности взаимодействия данных аптамеров с RBD были определены константы диссоциации соответствующих комплексов. Белок RBD для сохранения гликозилирования был экспрессирован в клетках дрожжей. Определение констант проводили с иммобилизованными аптамерами, чтобы максимально приблизить условия проведения эксперимента к таковым для ГКР-системы.

Для определения констант диссоциации был использован метод биослойной интерферометрии. Аптамеры, содержащие биотинилированный 10-тимидиновый линкер на 3' или 5'-концах, были иммобилизованы на стрептавидиновом (SA) сенсоре. Константы диссоциации были получены из кинетических кривых ассоциации-диссоциации RBD на поверхности модифицированного сенсора с использованием BLItz Pro™ software. В качестве отрицательного контроля был проведён эксперимент с сенсором, не несущим на поверхности молекул аптамера; было обнаружено, что в буфере, использованном в исследовании [2] для оценки величины межмолекулярных взаимодействий методом флуоресцентной проточной цитометрии, наблюдается существенное неспецифическое связывание RBD с поверхностью сенсора, которое может быть устранено при добавлении TWEEN и BSA в состав буфера. Полученные константы диссоциации комплексов аптамер-RBD имели схожие порядки величин с константами, определёнными в работе [2], но численно отличались от последних.

Работа поддержана грантом РФФИ: 20-04-60477.

Литература

1. Yao H. et al. Molecular architecture of the SARS-CoV-2 virus // Cell. – 2020. – Т. 183. – №. 3. – С. 730-738. E13.
2. Song Y. et al. Discovery of aptamers targeting the receptor-binding domain of the SARS-CoV-2 spike glycoprotein // Analytical Chemistry. – 2020. – Т. 92. – №. 14. – С. 9895-9900.





**Исследование физико-химических и энзиматических свойств
рекомбинантного препарата коллагеназы SerP38 *Tenebrio molitor***

**Губаева А.С.,¹ Жиганов Н.И.,² Акентьев Ф.И.,³
Bandani A.R.,⁴ Филиппова И.Ю.,¹ Элпидина Е.Н.⁵**

Студентка, 4 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия,

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
биологический факультет, Москва, Россия,

³Курчатовский геномный центр, НИЦ "Курчатовский институт"- ГосНИИгенетика,

⁴Department of Plant Protection, College of Agriculture and Natural Resources,
University of Tehran, Karaj, 31587-77871, Iran

⁵Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт физико-химической биологии
имени А.Н. Белозерского, Москва, Россия

E-mail: anna.gubaeva@chemistry.msu.ru

Пептидазы представляют собой ферменты класса гидролаз, которые катализируют расщепление пептидной связи в белках и пептидах. Удобной биохимической моделью для исследования протеолитических ферментов различной специфичности являются личинки насекомого-вредителя зерновых запасов *Tenebrio molitor*. Их пищеварительные ферменты представлены сериновыми и цистеиновыми пептидазами.

Ранее был проведен анализ транскриптома кишечника личинок *T. molitor*, который позволил выявить высокоэкспрессируемую сериновую пищеварительную пептидазу SerP38. Субстрат-связывающий субсайт S1 этой пептидазы отличается необычной структурой, соответствующей коллагенолитическому типу протеолитической активности. Поскольку данный тип активности является редким для сериновых пептидаз и выявлен только у членистоногих, дальнейшее изучение свойств коллагеназы SerP38 представляет большой интерес.

Целью работы являлось исследование физико-химических и энзиматических свойств рекомбинантного препарата коллагеназы SerP38 *T. molitor*.

Исследуемая рекомбинантная пептидаза SerP38 была синтезирована в экспрессионной системе *Komagataella kurtzmanii* с последующей очисткой с использованием аффинной хроматографии на Ni-NTA-агарозе.[1]

В рамках данной работы были получены данные, характеризующие рН-оптимум и рН-стабильность фермента, проведена сравнительная характеристика его субстратной специфичности, определены кинетические параметры гидролиза хромогенного пептидного субстрата Suc-AAPF-pNA.

Активность коллагеназы определяли по начальным скоростям гидролиза хромогенных пептидных субстратов, содержащих остаток *n*-нитроанилина для детекции. Значение рН-оптимума и интервал рН-стабильности определяли в диапазоне рН 3,0-11,0. Оптимум работы фермента приходится на рН 9, однако при рН выше этого значения падает стабильность фермента. Проведена характеристика специфичности фермента. Было выявлено предпочтение к субстратам Suc-AAPF-pNA и Ac-Y-pNA, что свидетельствует о специфичности коллагеназы по отношению к субстратам, содержащим ароматические аминокислотные остатки. Определены кинетические параметры гидролиза субстрата Suc-AAPF-pNA.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-54-56044 Иран *т.*

Литература

1. Горбунов А.А., Акентьев Ф.И., Губайдуллин И.И., Жиганов Н.И., Терещенкова В.Ф., Элпидина Е.Н., Козлов Д.Г. Биосинтез и секреция сериновой пептидазы SerP38 *Tenebrio molitor* в дрожжах *Komagataella kurtzmanii* // Биотехнология, 2020. Т. 36. № 6. С. 136–145.





Металлоорганические каркасные структуры с протеолитической активностью в качестве тромболитического средства

Дармороз Д.Д., Прилепский А.Ю.

Студент, 2 курса магистратуры

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: darmoroz@scamt-itmo.ru

Тромбозы являются лидирующей причиной смертности во всем мире, что определяет особенную актуальность работ в этом направлении. Все новые разработки по-прежнему сконцентрированы вокруг ферментных препаратов. Несмотря на значительные успехи в синтезе различных наноструктур, всё использование применительно к тромболитическому сводится к таргетной доставке препаратов в зону окклюзии. Данный проект направлен на разработку принципиально нового подхода к терапии тромботических состояний, основанного на исследовании гибридного объекта - металлоорганического каркаса (МОК) - $(\text{Cu}_2(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_{4/3})$, также известного, как HKUST-1, с присущей трипсину активностью [1-2]. Синтезированный МОК позволит использовать его как мультифермент, осуществляя тромболитическое действие самостоятельно или усиливая активность ферментов [3].

Основные результаты, которые были получены в ходе выполнения проекта:

1. Синтезированы МОК и гибридный МОК (HKUST-1 / Fe_3O_4), включающий таргетное нацеливание на тромб посредством магнитного поля [4].
2. Произведена оптимизация размеров МОК (1-0.5 мкм) для использования в системе *in vivo* [5].
3. Оценена активность МОК относительно модельного белка, бычьего сывороточного альбумина (БСА), и выбрана оптимальная рабочая концентрация 10 мг/мл.
4. Осуществлен лизис модельного тромба посредством МОК в созданной проточной модели вен.
5. Исключен механизм действия МОК на тромболитический процесс посредством активации плазминогена.
6. Изучен релиз ионов Cu^{2+} , который составил 5,9% от исходной концентрации Cu^{2+} в МОК (0.3 г/г).
7. Изучен процесс деградации МОК в физиологических условиях.
8. Оценены основные цитотоксические характеристики синтезированных МОК.
9. Объяснен механизм протеолитической активности МОК.

Таким образом, в ходе реализации проекта впервые созданы не ферментные препараты для использования в качестве тромболитика. При этом синтезированные структуры потенциально могут применяться и в других областях, где необходимо ферментативное расщепление белков. Реализация проекта позволяет больше понять о самой природе небелковых миметиков с протеолитической активностью и в дальнейшем создать аналогичные комплексы, нацеленные на другие мишени.

Литература

1. Li, B., Chen, D., Wang, J. et al. MOFzyme: Intrinsic protease-like activity of Cu-MOF. *Sci Rep* 4, 6759 (2015).
2. Hui Wei, Nanomaterials with enzyme-like characteristics (Nanozymes): next-generation artificial enzymes. *Chem. Soc. Rev.*, 2013,42, 6060-6093.
3. Gao, L. et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* 2, 577–583 (2007).
4. Peng Tan, Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/ Fe_3O_4 composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation. *J. Hazardous Mater.* 10.1016 (2016).
5. Lik H. Wee, Fine tuning of the metal-organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ HKUST-1 crystal size in the 100 nm to 5 micron range. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 13742-13746.





Разработка конъюгатов аспарагиназы *Rhodospirillum rubrum* с улучшенными биофармацевтическими характеристиками
Добрякова Н.В.,¹ Жданов Д.Д.,² Соколов Н.Н.,² Кудряшова Е.В.¹

Аспирант, 1 г/о

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

²НИИ биомедицинской химии имени В.Н.Ореховича, Москва, Россия

E-mail: natdobryak@gmail.com

Бактериальные аспарагиназы активно используются в химиотерапии рака, в первую очередь при лечении острого лимфобластного лейкоза (ОЛЛ). Механизм действия аспарагиназ основан на их способности гидролизовать L-аспарагин до аспарагиновой кислоты и аммиака, снижая тем самым концентрацию аспарагина в крови. Из-за недостатка аспарагина раковая клетка не может осуществлять синтез ДНК, РНК и белков, что приводит к её гибели.

На практике для лечения ОЛЛ успешно применяют аспарагиназы *Escherichia coli* (EcA) и *Erwinia carotovora* (EwA). Однако, данные аспарагиназы могут вызывать побочные эффекты, связанные с их иммуногенностью, а также способностью гидролизовать глутамин. Накопление глутаминовой кислоты в крови может приводить к гепатотоксичности, нейротоксичности, нарушению свертывания крови. В связи с этим, перспективным ферментом является L-аспарагиназа *Rhodospirillum rubrum* (RrA), обладающая меньшей глутаминазной активностью (менее 0,1 % от аспарагиназной активности) [1]. Кроме того, RrA имеет короткую аминокислотную последовательность, составляющую 172 аминокислотных остатка с низкой гомологией к EcA и EwA. Однако, у RrA рН оптимум около рН 9-9,5, что может сказываться на её каталитической активности. Также фермент может подвергаться деградации в кровотоке под действием протеолитических ферментов. Для решения этих проблем в нашей лаборатории проводится разработка метода конъюгирования фермента с полимерами [2]. Предполагается, что использование сополимера ПЭГ-хитозан, а также других ионных сополимеров, на основе гепарансульфата, полиэтиленимин (ПЭИ) и др. позволит регулировать каталитические свойства RrA, что будет способствовать увеличению её цитотоксичности и устойчивости к биодegradации.

В ходе работы методом КД-спектроскопии была определена активность аспарагиназы RrA, и ее конъюгатов с хитозан-ПЭГ. У конъюгата повышалась активность гидролиза аспарагина, улучшалась термостабильность и стабильность к трипсинолизу. Для оптимизации состава конъюгатов по отношению к каталитическим параметрам и стабильности RrA в работе были получены полиэлектролитные комплексы с гепарином, ПЭИ, хитозаном, хитозан-ПЭГом и хитозан-гликолем. Измерение активности гидролиза аспарагина данными комплексами показало наибольший прирост активности у комплекса RrA с ПЭИ (примерно на 30 %). Для комплекса RrA-ПЭИ наблюдалось увеличение стабильности к трипсинолизу. При инкубации с трипсином при 37 °С в течение 1 ч сохранялось около 60 % от начальной активности фермента, нативный фермент сохранял менее 20 % активности в таких условиях. Для дальнейшей оптимизации каталитических свойств и цитотоксичности осуществлен синтез конъюгатов RrA с хитозан-ПЭИ, хитозан-ПЭГ, хитозан-гликоль по реакции восстановительного аминирования. Определена цитотоксическая активность ряда конъюгатов RrA в сравнении с нативным ферментом на клетках хронической миеломной лейкемии человека К-562.

Литература

1. Pokrovskaya M., et al. Recombinant intracellular *Rhodospirillum rubrum* L-asparaginase with low L-glutaminase activity and antiproliferative effect // Biochem. Suppl. Ser. B Biomed. Chem. 2012. Vol. 6, № 2. P. 123–131
2. Sukhoverkov K.V., et al. The formation of conjugates with PEG–chitosan improves the biocatalytic efficiency and antitumor activity of L-asparaginase from *Erwinia carotovora* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2016. Vol. 71, № 2. P. 122–126





**Рекомбинантный видоспецифичный катепсин L насекомого *Tribolium castaneum*
и его изучение в гидролизе трудногидролизуемых белков
на примере коллагена I типа и эластина**

Домбровский И.А.,¹ Иванов М.М.,² Филиппова И.Ю.,¹ Элпидина Е.Н.³

Аспирант 1-го года обучения

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

¹Химический факультет

²Факультет бионформатики и бионженерии

³Научно-исследовательский институт физико-химической биологии

имени А.Н. Белозерского

E-mail: dombrovskiy1996@yandex.ru

Коллаген и эластин – это фибриллярные белки составляющие основу соединительной ткани человека и животных. Коллаген – самый распространенный белок у млекопитающих, составляющий от 25% до 45% белков в организме. Эластин – белок, обеспечивающий эластичность тканей, в частности кожи, артерий, сухожилий. Благодаря своей уникальной структуре коллаген и эластин крайне устойчивы к гидролизу большинством протеолитических ферментов. В то же время немногочисленные ферменты с коллагенолитической активностью применяются в медицине и косметологии для удаления рубцовой ткани, состоящей преимущественно из коллагена. В связи с этим, изучение ферментативного гидролиза этих белков представляет как практический, так и научный интерес.

Одним из перспективных для гидролиза данных белков ферментов является рекомбинантный видоспецифичный катепсин L из насекомого *Tribolium castaneum* (rCathLTc). Этот фермент относится к цистеиновым эндопептидазам семейства C1 папаина и обладает высокой протеолитической активностью. В нашей лаборатории была показана его эффективность в гидролизе глиадинов, трудногидролизуемых запасных белков злаковых культур. Целью данной работы является изучение способности rCathLTc гидролизовать коллаген I типа и эластин из кожи быка.

Разработаны условия гидролиза коллагена и эластина rCathLTc. Методом электрофореза в ПААГ в денатурирующих условиях установлен факт гидролиза коллагена I типа из кожи быка rCathLTc и определены массы продуктов гидролиза. Изучен характер гидролиза коллагена I типа rCathLTc при разных соотношениях концентраций фермента и субстрата. Даже при соотношении [E]:[S] = 1: 500 спустя 10 минут инкубации наблюдается заметное уменьшение интенсивности полос коллагена по сравнению с контролем. При увеличении концентрации фермента наблюдалось возрастание интенсивности гидролиза. Установлено, что при гидролизе коллагена I типа в первую очередь атаке подвергается β субъединица коллагена и продукты ее гидролиза. Было показано, что в первые 30 минут гидролиза происходит накопление продуктов с мол. массой порядка 45 кДа с последующим их исчезновением. Было замечено, что на протяжении всего времени инкубации скорость исчезновения полос, соответствующих α_1 и α_2 субъединицам, значительно меньше скорости исчезновения полосы, соответствующей β субъединице, что свидетельствует о меньшей специфичности rCathLTc к α_1 и α_2 субъединицам по сравнению с β субъединицей. Также, с использованием тринитробензосульфоновой кислоты подтверждено расщепление эластина из кожи быка rCathLTc, тестированное по приросту величины поглощения продуктов гидролиза при D₄₂₀.

Выражаем благодарность сотрудникам лаборатории к.х.н. Терещенковой Валерии Феликсовне и Жиганову Никите Ивановичу.



**Разработка технологии получения сухого экстракта коры дуба****Дубовская Н.И., Золотарева М.С., Панов А.В., Кедик С.А.***Студентка, 4 курс бакалавриата**МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия**E-mail: nat.tunina@yandex.ru*

Кора дуба используется в медицине как противовоспалительное средство из-за содержания дубильных веществ. Экстракт коры дуба часто применяется в стоматологии при лечении заболеваний полости рта [1, 4]. Сухие экстракты удобно использовать при разработке твердых лекарственных форм.

Цель работы - разработать технологию получения сухого экстракта коры дуба.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Подобрать оптимальные условия экстракции (экстрагент, число экстракций);
- Разработать оптимальную схему получения сухого экстракта коры дуба;
- Охарактеризовать полученный сухой экстракт коры дуба.

Для получения жидкого экстракта выбрали три экстрагента: вода, 20% и 40% раствор этанола. Соотношение сырье:экстрагент брали 1:10. Водный экстракт кипятили 30 минут, спиртовые – настаивали то же время при комнатной температуре [2, 3]. Экстракты отстаивали в холодильнике при температуре 2-8⁰С и фильтровали, определяли количественное содержание танина и галловой кислоты методом спектрофотометрии. Для получения сухого экстракта сначала концентрировали жидкий экстракт, затем лиофильно высушивали. Готовый продукт характеризовали по содержанию дубильных веществ, растворимости в воде и остаточному содержанию органического растворителя.



Рис. 1. Схема получения сухого экстракта коры дуба

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

Литература

1. Минина С. А., Каухова И. Е. Химия и технология фитопрепаратов. М.: ГОЭТАР-МЕД, 2004. 560 с.: ил.
2. Миронов С. Е., Фетисова А. Н. Состояние Российского рынка фармацевтической продукции растительного происхождения для профилактики и лечения воспалительных заболеваний полости рта// Медико-фармацевтический журнал «Пульс». 2013. 15.1-4.
3. Самылина, И. А., Сорокина А. А., Ермакова В. А., и др. Лекарственные растения Государственной Фармакопеи. Фармакогнозия: Часть 1 (под ред. И. А. Самылиной, В.А. Северцева). М.; АНМИ, 2001. 488 стр. с ил.
4. Чуешов В. И. и др. Промышленная технология лекарств: Учебник. В 2-х т. Под ред. проф. В. И. Чуешова. Х.:МТК-Книга; Издательство НФАУ, 2002. 716 с.



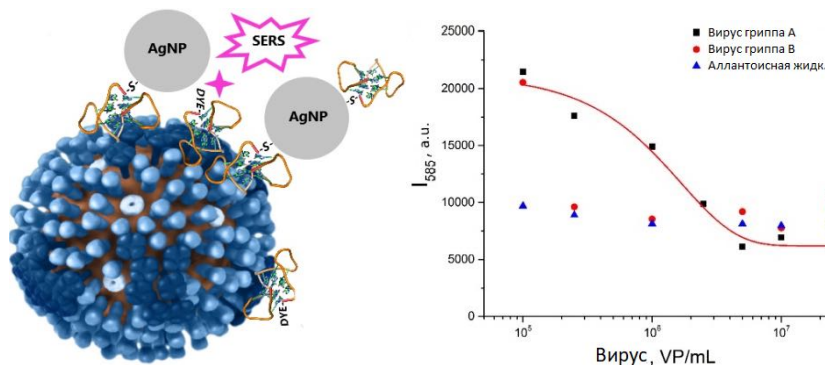
Коллоидные SERS-аптасенсоры для определения вирусов в жидких средах**Жданов Г.А.,¹ Грибанев Д.А.,² Кукушкин В.И.,² Завьялова Е.Г.¹***Студент, 5 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*²*Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка, Россия**E-mail: gleb.zhdanov@chemistry.msu.ru*

Развитие высокочувствительных методов детекции вирусов особенно актуально на фоне пандемии COVID-19. Другой возбудитель респираторных заболеваний – вирус гриппа уже вызывал ранее пандемии (последняя – “свиной грипп”, H1N1 в 2009-2010 гг) и его угроза актуальна и сейчас. При совместном заражении коронавирусом SARS-CoV-2 и вирусом гриппа повышается риск смертности вдвое [1].

Поверхностно-усиленная Рамановская спектроскопия (SERS) – метод для создания высокочувствительных сенсоров на вирусные частицы. Для специфического обнаружения применяются ДНК-аптамеры – короткие олигонуклеотиды с особой пространственной структурой, специально подобранной под целевой белок.

В работе описывается применение SERS-аптасенсоров на основе коллоидных наночастиц серебра (AgNP) в качестве SERS-активной поверхности. Специфичность достигается использованием ДНК-аптамера RHA0385, связывающего гемагглютинин вируса гриппа А [2]. Предложена «сэндвич»-методика: в качестве первичного аптамера используется аптамер с тиольной группой для посадки на AgNP. Вторичный аптамер содержит SERS-активный краситель BDP-FL, спектр которого наблюдается при агрегации AgNPs повышением ионной силы [3]. Текущий подход имеет преимущества в сравнении с ранее опубликованными твердотельными подложками [4]. В частности, простота синтеза AgNP и монотонная зависимость аналитического сигнала от концентрации аналита.

Анализ занимает менее 15 минут. Предел обнаружения составил 2×10^5 вирусных частиц в мл (VP/ml) с оптимальным динамическим диапазоном обнаружения $2 \times 10^5 - 2 \times 10^6$ VP/ml. В настоящее время ведется поиск возможности расширения динамического диапазона и повышения чувствительности методики. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-74-10019.

**Литература**

1. Iacobucci, G. Covid-19: Risk of death more than doubled in people who also had flu, English data show // *BMJ*. 2020, №370.
2. Novoseltseva, A., Ivanov, N., Novikov, R., Tkachev, Y., Bunin, D., Gambaryan, A., Tashlitsky, V., Arutyunyan, A., Kopylov, A., Zavyalova, E. Structural and Functional Aspects of G-Quadruplex Aptamers Which Bind a Broad Range of Influenza A Viruses // *Biomolecules*. 2020, №10(1).
3. Gribanyov, D., Zhdanov, G., Olenin, A., Lisichkin, G., Gambaryan, A., Kukushkin, V., Zavyalova, E. SERS-Based Colloidal Aptasensors for Quantitative Determination of Influenza Virus // *International Journal of Molecular Sciences*. 2021, №22(4).
4. Kukushkin, V., Ivanov, N., Novoseltseva, A., Gambaryan, A., Yaminsky, I., Kopylov, A., Zavyalova, E. Highly sensitive detection of influenza virus with SERS aptasensor // *PLOS ONE*. 2019, №14(4).

**Избирательная цитотоксичность производных рифампицина против опухолевых клеток легкого и молочной железы и их зависимости структура-селективность.****Жиркина И.В.,¹ Кутровская Л.А.²***Студентка, 5 курса специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия**E-mail: irina.zh.08@yandex.ru*

Научное издание Lancet в 2017 году обозначило особую важность поиска низкомолекулярных соединений с противоопухолевой активностью [1]. Среди известных противоопухолевых препаратов часть молекул имеет природное происхождение. Известен ряд антибиотиков, токсичных для опухолевых клеток. В связи с этим во время поиска потенциальных противоопухолевых агентов особое внимание уделяется природным соединениям.

Ранее нами была разработана методика высокопроизводительного флуоресцентного скрининга, основанная на сокультивации флуоресцентных клеточных линий опухолевой и неопухолевой этиологии для поиска препаратов избирательно токсичных против опухолевых клеток легкого (A549) и молочной железы (MCF7). В ходе проведенного исследования селективной цитотоксичности библиотеки природных соединений и их производных был выделен ряд кластеров структур соединений, содержащих избирательно действующие *in vitro* молекулы. Среди них одним из наиболее обширных оказался кластер производных рифампицина, антибиотика, применяющегося в лечебной практике для лечения туберкулёза. В литературе описан потенциал токсического действия рифампицина против опухолевых клеток [2]. Причём было отмечено, что из-за накопления в печени рифампицин может быть потенциальным препаратом для лечения опухолей гепатобилиарной системы. Следует заметить, что в литературе описана именно токсичность, а не избирательность действия рифампицина.

В ходе данного исследования был найден ряд производных антибиотика, обладающих селективной токсичностью. Обширность кластера производных рифампицина позволила построить зависимость структура-свойство для данных веществ. Макроциклический каркас рифампицина без заместителей в 11 и 18 положениях не обладал селективностью в скрининге. Однако было обнаружено, что у веществ с ароматическим заместителем в 18-ом положении наблюдается селективность по отношению к опухолевым клеточным линиям в обеих используемых клеточных моделях. Схожий эффект появления избирательной токсичности наблюдается при замещении аминогруппы, находящейся в 11-ом положении исходной молекулы, пиперидином.

Литература

1. Jaffee E.M. et al. Future cancer research priorities in the USA: a Lancet Oncology Commission // The Lancet Oncology. Lancet Publishing Group, 2017. Vol. 18, № 11. P. e653–e706.
2. Shichiri M. et al. Rifampicin as an oral angiogenesis inhibitor targeting hepatic cancers // Cancer Res. Cancer Res, 2009. Vol. 69, № 11. P. 4760–4768.





Синтез комплексов железа (III) с гуминовыми и полисахаридными макролигандами и оценка их биодоступности и цитотоксичности

Жиркова А.М.

Аспирант

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

E-mail: zhirkova_am@mail.ru

На данный момент в мире более 2 миллиардов человек страдают от анемии, наиболее распространённым типом которой является железодефицитная анемия (ЖДА) [1]. Несмотря на разнообразие выпускаемых препаратов, уровень заболеваемости не уменьшается [2]. В связи с этим является актуальным поиск новых препаратов, обладающих меньшим количеством побочных эффектов. Нами был предложен способ получения водорастворимой, биодоступной формы железа (III) в виде нанодисперсной фазы ферригидрита, стабилизированной гуминовыми макролигандами.

В ходе работы были синтезированы комплексы железа (III) Fe^{3+} с гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК), а также смешаннолигандные комплексы, доля полимальтозата (ПМ) в которых составляла 50%. Методика синтеза заключалась в прикапывании к раствору лиганда (L) раствора $FeCl_3$ в качестве источника Fe^{3+} и раствора NaOH для поддержания pH=10. В качестве лиганда были взяты L=ФК, ГК, ФК:ПМ =1:1 и ГК:ПМ =1:1 и получены препараты 100FA, 100СНР, 50FA и 50СНР соответственно. Содержание Fe составило 2,2 ммоль на грамм L. Далее раствор центрифугировали для удаления осадка.

Следующий этап работы заключался в оценке степени биодоступности железа в полученных препаратах феррозиновым методом и оценки цитотоксичности. Суть феррозинового метода состоит в моделировании высвобождения железа (III) из препаратов в клетке и восстановлении его до железа (II). Количество восстановленного железа измеряли спектрофотометрически по окраске комплекса с феррозином. Оценку цитотоксичности проводилась нашими коллегами из СибГМУ на двух клеточных линиях 3T3-L1 и HepG2 методом МТТ-теста.

По результатам проведённых опытов показано, что наибольший процент содержания биодоступного железа в образце показали препараты 50СНР и 50FA – 6% и 5% соответственно. В монолигандных препаратах (100FA и 100СНР) процент биодоступного железа равен 0,5% и 4% соответственно. Максимальная концентрация общего железа была достигнута в гуминовых препаратах. Результаты оценки цитотоксичности показали отсутствие выраженной цитотоксичности у всей линейки препаратов, не было достигнуто IC_{50} . Наименьшую цитотоксичность показали фульвокислотные образцы. На основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективности рассмотрения смешаннолигандных препаратов и, в частности, 50СНР.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-25065.

Автор выражает благодарность руководителям работы – д.х.н. Перминовой И.В. и к.х.н. Воликову А.Б. и зав. кафедры химии СибГМУ, д.м.н. Зыковой М.В.

Литература

1. Edison, E. S., Bajel, A., & Chandy, M. Iron homeostasis: new players, newer insights // European Journal of Haematology, 2008, 81(6), 411–424.
2. Здоровоохранение в России. 2019: Стат.сб./Росстат. - М., 3-46 2019. – 170 с, 29-30.





**Низкомолекулярные компоненты биолюминесцентной системы
многощетинкового червя *Chaetopterus variopedatus***

Загитова Р.И.,¹ Ченурных Т.В.,¹ Пуртов К.В.²

Аспирант 1-го года обучения

¹*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия*

²*Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия*

E-mail: zagitova.ri@phystech.edu

Биолюминесценция – способность живых организмов испускать свет благодаря протеканию специфических биохимических реакций. На данный момент известно около 40 различных биолюминесцентных систем, однако лишь малая их часть исследована полностью [1].

Растущий интерес и перспективы практического применения привели к тому, что за последние годы число установленных структур люциферинов выросло до десяти [2-4]. Исследования в этой области продолжаются, однако эта работа достаточно трудоемка и сложности могут возникать даже с установлением типа биолюминесцентной системы. Так, результаты, полученные в ходе различных исследований люминесценции морских полихет *Chaetopterus variopedatus*, выделяющих люминесцентную слизь и испускающих свет в ответ на механическую стимуляцию, неоднозначны и противоречивы. О. Шимомура выдвинул предположение о том, что биолюминесцентная система *Chaetopterus* включает фотопротейн (130 kDa) и пять вспомогательных компонентов – O₂, Fe²⁺, H₂O₂ и два кофактора неустановленной природы [5]. Однако кинетика биолюминесцентной реакции *Chaetopterus* достаточно медленная, что нехарактерно для фотопротейнов и может указывать скорее на люциферин-люциферазную природу свечения.

Из биомассы водоросли *Chaetomorpha linum* были выделены три низкомолекулярных соединения, проявляющих биолюминесцентную активность с люциферазной фракцией *Chaetopterus*, в связи с чем было сделано предположение о поступлении данных соединений в организм червя с пищей [6]. Данные вещества были проанализированы и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Для окончательного установления структуры этих соединений и их роли в биолюминесцентной системе *Chaetopterus* необходим встречный синтез. Нами были разработаны схемы синтеза всех трех структур, на данный момент синтезирована одна из них, для остальных были получены функциональные аналоги, в том числе и флуоресцентно-меченые, изучена их биолюминесцентная активность. Полученные на данном этапе результаты позволят в дальнейшем определить роль этих соединений в биолюминесцентной системе *Chaetopterus*, а также установить механизм биолюминесценции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-74-10102.

Литература

1. Verdes A. et al. Glowing Worms: Biological, Chemical, and Functional Diversity of Bioluminescent Annelids // Integrative and Comparative Biology. 2017, №57(1). p. 18-32.
2. Tsarkova A.S. et al. A Tale of Two Luciferins: Fungal and Earthworm New Bioluminescent Systems // Accounts of Chemical Research. 2016, № 49(11). p. 2372–2380.
3. Kaskova Z.M. et al. 1001 lights: Luciferins, luciferases, their mechanisms of action and applications in chemical analysis, biology and medicine // Chemical Society Reviews. 2016, №45(21). p. 6048–6077.
4. Kotlobay A.A. et al. Bioluminescence chemistry of fireworm *Odontosyllis* // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2019, №116(38). p. 18911–18916.
5. Shimomura O., Johnson F.H. *Chaetopterus* photoprotein: Crystallization and cofactor requirements for bioluminescence // Science. 1968, №159(3820). p. 1239–1240.
6. Purtov K. V. et al. Luciferin–Luciferase System of Marine Polychaete *Chaetopterus variopedatus* // Doklady Biochemistry and Biophysics. 2019, № 486(1). p. 209–212.





Определение лигандов специфичных к маннозным рецепторам макрофагов с помощью компьютерного моделирования и спектральных методов

Злотников И.Д., Кудряшова Е.В.

Студент, 1 курс специалитета

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

E-mail: izlotnikov2003@yandex.ru

Цель работы – изучение существующих и перспективных подходов к адресной доставке лекарственных средств в альвеолярные макрофаги как возможный подход для повышения эффективности лекарственной терапии туберкулеза.

Задачи: 1) продемонстрировать потенциальные возможности метода молекулярной динамики (МД) для определения параметров рецептор-лигандных взаимодействий; 2) выявить наиболее точные и воспроизводимые экспериментальные методы, оптимизировать методики определения параметров связывания с помощью спектральных методов (ИК в режиме НПВО, УФ, флуоресценция); 3) синтезировать и протестировать перспективные носители лекарств на основе циклодекстрина и хитозана.

Ключевой объект - маннозные рецепторы (MP) альвеолярных макрофагов, в том числе CD206 [1], - как потенциальная мишень для доставки противотуберкулёзных лекарств. Рецептор CD206 связывает открытые остатки D-маннозы, N-ацетилглюкозамина и фукозы на гликанах поверхности патогенных микроорганизмов. Демонстрирует высокое сходство с Конканавалином А (ConA [2]) в закономерностях связывания углеводов, поэтому в качестве модели MP использовался этот лектин. ConA даёт релевантные оценки параметров комплексообразования с маннозными лигандами.

Методы определения параметров рецептор-лигандных взаимодействий *in vitro*: калориметрия изотермического титрования [3], флуоресцентные методы [4], ИК-спектроскопия Фурье [4], метод ингибирования Ландштейнера.

Для 11 маннозных лигандов (с различными числом Man, GlcNAc остатков и пространственной конфигурацией) проводилась МД 10 нс. На основе чего сделаны выводы: сродство к MP повышается при увеличении числа доступных Man, GlcNAc остатков, наибольшей аффинностью обладают углеводы, содержащие 3 Man остатка (триманнозид), или в дополнение 2 GlcNAc остатка. Эти тенденции характерны для CD206 [2]. Для циклодекстрина и его модификаций проводилась МД 500-1000 нс, чтобы лиганд мог занять оптимальное положение, и образовался комплекс с ConA. Так, примером эффективного носителя является β -циклодекстрин с двумя остатками 3,6-ди-O-(β (1,2)-GlcNAc-Man)- α -Man. Определены термодинамические параметры рецептора, лигандов и энергии связывания: результаты коррелируют с литературными данными [3].

Кроме того, показана точность спектральных методов при изучении закономерностей комплексообразования ConA как модельного MP AM с лигандами: маннозой, циклодекстрином, хитозаном и их маннозными модификациями. Эти молекулы за счёт многоточечных взаимодействий с рецептором на два-три порядка эффективнее маннозы - потенциальные носители лекарств к MP макрофагов.

Экспериментальные данные и моделирование в целом дают схожие результаты, а главное – дополняют друг друга. Перспективы: первичный отбор с помощью МД, дальнейшее выявление возможных носителей лекарств экспериментальными методами – эффективная стратегия поиска носителей с функцией адресной доставки лекарств.

Литература

1. Ponchel, G., Irache, J.M. // *Adv. Drug Del. Rev.* 1998. V. 34. P. 191–219.
2. Hardman, K.D., Ainsworth, C.F. // *Biochemistry.* 1972. V. 11. P. 4910–4919.
3. Mandal, D.K., Kishore, N., Brewer, C.F. // *Biochemistry.* 1994. V. 33. P. 1149–1156.
4. Le-Deygen, I.M., Mamaeva, P.V., Skuredina, A.A., et al. // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2020. V. 75. P. 213–217.





Наночастицы сложных оксидов железа как исследовательский инструмент для визуализации взаимодействия макробиомолекул в клетке методом просвечивающей электронной микроскопии

Иванова А.В.,¹ Никитин А.А.,¹ Габашивили А.Н.,¹ Абакумов М.А.^{1,2}

Аспирант, 2 год обучения

¹*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Москва, Россия*

²*Российский национальный исследовательский университет имени Н.И. Пирогова,
Москва, Россия*

E-mail: super.fosforit@yandex.ru

Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) – единственный метод, который позволяет получать информацию о структуре биологических образцов на клеточном и субклеточном уровне с нанометровым разрешением. Особую известность в качестве специфического зонда для визуализации биомолекул в клетке методом ПЭМ на нано уровне приобрел агент «immunogold». Данный препарат представляет собой коллоидные частицы золота, которые чаще всего соединены с вторичными антителами, сконструированными для специфического связывания с определенным антигеном или клеточным компонентом. Благодаря высокой электронной плотности золота удается зарегистрировать «темные пятна», соответствующие местам связывания зонда, при проведении ПЭМ образца. Также есть возможность использования наночастиц золота разного размера для определения нескольких мишеней, но такой подход весьма трудоемок и в реальности ограничивается двумя исследуемыми мишенями. Поиск новых специфических зондов для визуализации внутриклеточных структур (больше, чем две) до сих пор остается актуальным. Поэтому мы объединяем два метода визуализации биологических объектов: электронную микроскопию с энергодисперсионным рентгеновским анализом, используя высокоспецифичные зонды на основе наночастиц сложных оксидов железа, что позволит детектировать сразу несколько мишеней, где каждый вид атомов можно картировать определенным цветом и увеличивая при этом разрешение до сверхвысоких величин 1-3 нм.

Магнитные наночастицы сложных оксидов железа (МНЧ) (магнетита Fe_3O_4 , феррита кобальта CoFe_2O_4 , феррита марганца MnFe_2O_4) были получены путем термического разложения металлсодержащих прекурсоров термическим разложением – ацетилацетоната железа (III) (в случае МНЧ Fe_3O_4) или его смеси с ацетилацетонатом кобальта (II) (в случае МНЧ CoFe_2O_4), или его смеси с ацетилацетонатом марганца (II) (в случае МНЧ MnFe_2O_4) в высококипящем органическом растворителе – дибензиловом эфире, в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). По данным ПЭМ были получены монодисперсные МНЧ и установлено, что средний гидродинамический размер составил 16 ± 2 нм, что подтверждает их узкое распределение по размерам. По результатам рентгенофазового анализа были идентифицированы фазы состава исследуемых наночастиц. Кроме того МНЧ сложных оксидов железа проявляют суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре, а значение их удельной намагниченности насыщения составляет $M_s = 51-80$ Ам²/кг в зависимости от фазового состава МНЧ. Ковалентная модификация молекулами 3,4-дигидроксифенил уксусной кислоты, а также молекулами производными полиэтиленгликоля позволила получить гидрофильные монодисперсные МНЧ с гидродинамическим размером соизмеримым с размером единичного магнитного ядра, и, в свою очередь позволила по карбодиимидному методу провести закрепление молекул антител на отдельных МНЧ без образования их агрегатов. Иммунофлуоресцентный анализ на клетках карциномы молочной железы мыши 4Т1 показал, что синтезированные зонды на основе антител специфически связываются с выбранной мишенью.





Отбор и анализ эффективности ингибиторов взаимодействия белка Ku70 и интегразы ВИЧ-1

Ильгова Е.А.¹, Галкин С.О.²

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия

E-mail: ilgova.ekaterina@gmail.com

Ежегодные потери от распространения вируса иммунодефицита человека первого типа (ВИЧ-1) в Российской Федерации составляют около 200 миллиардов рублей. Основными методами борьбы с ВИЧ-инфекцией являются превентивные меры передачи вируса, а также медикаментозная терапия, направленная на снижение репликации вируса. ВИЧ-1 обладает высокой скоростью накопления мутаций. Практически для каждого анти-ВИЧ препарата существует устойчивый к нему штамм. Следовательно, актуальной остается задача разработки новых типов анти-ВИЧ препаратов со сниженной вероятностью развития резистентности. В качестве мишеней для создания таких препаратов могут выступать комплексы вирусных белков с клеточными белками-помощниками [1].

Встраивание вирусной ДНК в геном инфицированной клетки осуществляется при помощи вирусного фермента интегразы. Один из её клеточных партнеров - гетеродимерный комплекс Ku70/Ku80, непосредственно взаимодействующий с интегразой за счет субъединицы Ku70, привлекается к сайтам интеграции вирусной ДНК и обеспечивает эффективную постинтеграционную репарацию. Нарушение взаимодействия между ними негативно сказывается на репликации вируса. Таким образом, комплекс интегразы ВИЧ-1 и клеточного белка Ku70 может рассматриваться в качестве перспективной мишени для создания новых анти-ВИЧ препаратов.

Целью данной работы является поиск и отбор низкомолекулярных ингибиторов взаимодействия интегразы ВИЧ-1 и клеточного белка Ku70 методом молекулярного докинга, а также экспериментальный анализ их эффективности с использованием высокопроизводительной тест-системы. Проведён докинг 50 000 веществ из коммерческой фармакологически релевантной базы соединений ChemDiv в область Ku70, обеспечивающую контакт с интегразой ВИЧ-1. По результатам докинга для дальнейшей экспериментальной проверки было отобрано 31 соединение. Выбранные соединения были проверены с помощью высокопроизводительной тест-системы для поиска ингибиторов взаимодействия интегразы ВИЧ-1 и Ku70 [2]. По результатам проверки, были выявлены два соединения, которые снижают эффективность образования комплекса до 35% при концентрации 100 мкМ. Кроме того, обнаружено 3 вещества, снижающие уровень связывания интересующих нас белков до 70-80 % при аналогичной концентрации веществ. Эти соединения требуют дальнейшей проверки на клеточных системах репликации ВИЧ-1.

Работа поддержана грантом РФФИ_мк 18-29-08012.

Литература

1. Anisenko A., Knyazhanskaya E., Zalevsky A., Agapkina J., Sizov A., Zatsepin T., Gottikh M. Characterization of HIV-1 integrase interaction with human Ku70 protein and initial implications for drug targeting. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 5649.
2. Galkin S., Rozina A., Zalevsky A., Gottikh M., Anisenko A. A fluorescent assay to search for inhibitors of HIV-1 integrase interactions with human Ku70 protein, and its application for characterization of oligonucleotide. // Biomolecules. 2020. V. 10. P. 1236.





**Кинетика клеточных переходов в водных растворах
лекарственного средства группы фторхинолонов
Казымова И.В., Татарина А.Л., Успенская Е.В.**

Аспирант, 1 год обучения

Российский университет дружбы народов, медицинский институт, Москва, Россия

E-mail: kazimova.ilaha96@gmail.com

Введение. В недавних исследованиях было показано, что лекарственные средства группы фторхинолонов способны ингибировать репликацию нового коронавируса SARS-CoV-2 путем связывания с его главной протеазой [1]. Однако в связи рекомендациями FDA по обновлению информации о профиле безопасности фторхинолонов актуальны исследования по оценке биологической активности лекарственных средств экспрессными и доступными методами, а также способы снижения их токсичности.

Цель: исследовать биологическую активность/токсичность растворов моксифлоксацина гидрохлорида с применением Аррениусовской кинетики лигандо-индуцированной гибели *S. ambigua* (метод *Spirotox*).

Материалы и методы. Капли глазные Вигамокс®, активное вещество: моксифлоксацин гидрохлорид (Mxf HCl) 5,45 мг. Растворители для приготовления разведений – вода очищенная; вода, обедненная по тяжелому изотопу водорода (ddw 2-3 ppm); смесь гуминовых и фульвовых кислот (1:1000) в разведении с водой очищенной и ddw. Исследование процесса взаимодействия клетки *S. ambigua* с лигандом (фторхинолоном) с образованием промежуточного комплекса (обратимая реакция) и продукта (необратимая реакция) по аналогии с базовой моделью ферментативной реакции Михаэлиса-Ментен, проводили с применением *Spirotox*-метода в интервале температур от 24°C до 32°C [2].

Результаты и обсуждение. Получена зависимость времени жизни клеточного биосенсора *S. ambigua* от температуры в растворах-разведениях Mxf HCl в прямых и в аррениусовских координатах ($n=3$, $r=0,90$) для 0,094% раствора Mxf HCl в воде очищенной и ddw; 0,160% раствора Mxf HCl в смеси гуминовых и фульвовых кислот (1:1000) с водой очищенной и ddw. Рассчитана энергия активации реакции лигандо-рецепторного взаимодействия в растворах-разведений глазных капель исследуемого фторхинолона (таблица 1).

Таблица 1. Значения энергии активации лигандо-индуцированной гибели клеточного биосенсора в растворах моксифлоксацина гидрохлорида.

Mxf HCl (разбавители для разведений ЖЛФ)	^{obs} E _a , kJ/mol (mean±SD)
H ₂ O	157±2,5
ddw	166±2
Смесь гуминовых и фульвовых кислот 1:1000 (H ₂ O)	196±7
Смесь гуминовых и фульвовых кислот 1:1000 (ddw)	155±4

Выводы. Сочетание биотестирования с применением простейших и химического аппарата аррениусовской кинетики открывает новые возможности для оценки биологической активности/токсичности ксенобиотиков на основании анализа значений энергии активации процесса гибели инфузории в исследуемых растворах лекарственных веществ.

Литература

- Karampela, I., Dalamaga, M. Could Respiratory Fluoroquinolones, Levofloxacin and Moxifloxacin, Prove to be Beneficial as an Adjunct Treatment in COVID-19? //Archives of Medical Research. 2020, 51. p. 741-742.
- Uspenskaya E.V., Pleteneva T.V., Syroeshkin A.V., Tarabrina I.V. Preparation, characterization and studies of physicochemical and biological properties of drugs coating lactose in fluidized beds // International Journal of Applied Pharmaceutics. 2020. №12, (5). p. 272-278.





Исследование взаимодействия амфифильных производных пептидов аспарагиновой кислоты с липосомами

Камалов М.И., Павлюк А.М., Моисеева М.В., Салахиева Д.В.

Аспирант 4-го года обучения

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
институт фундаментальной медицины и биологии, Казань, Россия*

E-mail: kamalovmi@gmail.com

Анионные амфифильные полимеры характеризуются более специфическими мембранотропными и мембраномодулирующими свойствами (по сравнению с катионными аналогами), которые представляют интерес для создания переносчиков лекарственных средств и модуляторов клеточных мембран. В работе синтезированы различные полианионные пептиды на основе аспарагиновой кислоты и их амфифильные производные с потенциальными биосовместимыми и биodeградируемыми свойствами. Методом жидкофазной полимеризации L-аспарагиновой кислоты (L-Asp) получены полисукцинимид и продукт его щелочного гидролиза – полиаспарагиновая кислота (pAsp). Синтезированы производные pAsp с различным содержанием боковых гексиламиновых и дециламиновых групп [1]. Методом твердофазного синтеза получены олигопептид L-Asp и его конъюгат с жирной кислотой [2]. Структуру продуктов подтверждали методами ИК-Фурье спектроскопии, ВЭЖХ и ЯМР-спектроскопии.

По данным МТТ-теста синтезированные пептиды не проявляли заметной цитотоксичности в отношении клеток млекопитающих. Амфифильные свойства пептидов оценивали с использованием пиренового индикатора, флуоресценция которого повышается при формировании мицелл [3]. Структуру ассоциатов амфифильных пептидов и их взаимодействие с липосомами на основе фосфатидилхолина анализировали методом динамического рассеяния света.

Исследовано влияние синтезированных пептидов на формирование липосом, их гидродинамический диаметр, дзета-потенциал и однородность в различных концентрациях и условиях. Установлено, что в зависимости от структуры полиаспарагинового и липидного компонентов (гидрофильно-липофильного баланса), пептиды модулируют коллоидные свойства и стабильность липосом. Оценена роль pH раствора во взаимодействии амфифильных пептидов с липосомами. Результаты представляют интерес для инкапсуляции в составе липосом пептидов на основе L-Asp и создании мембраномодулирующих препаратов.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ №19-74-00114.

Литература

1. Németh, C. et al. Effect of side groups on the properties of cationic polyaspartamides // European Polymer Journal. 2017, №93. p.805-814.
2. Garifullin, R.I. et al. Effect of triphenylphosphonium moiety on spatial structure and biointeractions of stereochemical variants of YRFK motif // European Biophysics Journal. 2019, №48. p. 25–34.
3. Bondar, O.V. et al. Lipid-like trifunctional block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide: effective and cytocompatible modulators of intracellular drug deliver // International Journal of Pharmaceutics. 2014, №461(1-2). p. 97-104.





**Разработка поляризационно-флуоресцентного иммуноанализа
гормона дегидроэпиандростерона, расчет констант связывания
и диссоциации комплекса антиген – антитело**

Каримова М.Р., Еремин С.А.

Студентка 5 курса специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: karimovamadina2223@yandex.ru

Гормональные препараты широко применяются в медицине, а также могут содержаться в продуктах питания. В связи с этим необходимо строго контролировать уровень данных препаратов в пище и медикаментах, так как избыточное количество гормонов опасно для здоровья человека. Дегидроэпиандростерон (DHEA) – это стероидный гормон, предшественник половых стероидов. В последние десятилетия многочисленные исследования показали возможности использования этого соединения для улучшения качества жизни при его возрастном или патологическом дефиците, также рассматривают возможности использования DHEA при атеросклерозе, остеопорозе, астме, в период постменопаузы у женщин.

Поляризационный флуоресцентный иммуноанализ — это иммунохимический метод определения низкомолекулярных веществ, принцип которого основан на конкуренции определяемого вещества и трейсера – антигена, меченого флуоресцентной меткой, – за связывание со специфическими антителами и определении поляризации флуоресценции реакционной смеси. Он широко используется для контроля лекарств, пестицидов, микотоксинов, наркотических веществ, а также гормонов.

Основная задача, возникающая при разработке методик ПФИА – получение иммунореагентов: специфических антител и трейсеров (антигенов, связанного с флуоресцентной меткой). С целью подбора наиболее оптимальных реагентов для анализа оценивают специфичность взаимодействия в системе антиген-антитело. Основными параметрами, позволяющими найти оптимальную пару трейсер-антитело, являются термодинамические константы их связывания.

Цель данной работы: разработка и оптимизация методики определения концентрации гормона дегидроэпиандростерона методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа, а также определение констант связывания и диссоциации комплекса антиген - антитело.

Получены трейсеры с разными флуоресцентными метками: AF (аминофлуоресцеин) и EDF (этилендиамин флуоресцеин). Показано, что трейсер DHEA-EDF, представляющий собой гормон DHEA, соединенный химической связью с флуоресцентной меткой EDF, связывается с антителами кролика лучше, чем трейсер с более простой по строению меткой AF. Оптимизированы рабочие концентрации растворов трейсеров и антител, обеспечивающих максимальное значение аналитического сигнала (mP). Предел обнаружения дегидроэпиандростерона при использовании трейсера с меткой AF составило 0,08 мкг/мл, а для DHEA-EDF – 0,01 мкг/мл.

Таким образом, в данной работе разработан и оптимизирован метод определения гормона дегидроэпиандростерона (DHEA) поляризационным флуоресцентным иммуноанализом. Определен предел обнаружения для различных трейсеров, найдены значения IC50, линейные диапазоны сигмоидных кривых, а также определены константы связывания и диссоциации комплексов антиген-антитело.





**Анализ регулона 6S РНК бактерии *Rhodobacter sphaeroides*
с помощью высокопроизводительного секвенирования РНК**

Карнов А.С.,¹ Елкина Д.А.,² Григоров А.С.³

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского, Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ФГБУН институт биоорганической химии имени академиков

М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН

E-mail: Etudiantmsu@yandex.ru

6S РНК является малой некодирующей РНК (нкРНК), впервые обнаруженной в γ -протеобактерии *Escherichia coli*. Связываясь с холоферментом σ^{70} -РНКП, 6S РНК участвует в регуляции экспрессии большого количества генов. Позже подобные молекулы были найдены и в других бактериях, включая *Rhodobacter sphaeroides* из семейства α -протеобактерий.

R. sphaeroides интересна своей способностью выживать в различных условиях окружающей среды. Одним из факторов, определяющих механизм этого феномена, может быть 6S РНК.

Целью данной работы являлся поиск генов бактерии *R. sphaeroides*, в регуляции транскрипции которых участвует 6S РНК в стандартных условиях роста.

В ходе работы использовали штамм дикого типа *R. sphaeroides* и созданный на его основе нокаутный штамм с делецией гена 6S РНК ($\Delta ssrS$). В обычных условиях различия ростовых фенотипов нокаутного и исходного штаммов не обнаружили [1]. Для проведения транскриптомного анализа методом РНК-секвенирования общую РНК выделяли реагентом Trizol из клеток, отобранных в экспоненциальной и ранней стационарной фазах роста. Далее образцы, очищенные от ДНК и рРНК, использовали для подготовки библиотек кДНК, которые секвенировали на платформе Illumina. Качество полученных данных анализировали в программе FastQC, затем прочтения картировали на референсный геном *Rhodobacter sphaeroides* 2.4.1. Подсчёт картированных прочтений выполняли программой FeatureCounts, поиск дифференциально экспрессированных генов – программой DESeq2 ($P_{adj} < 0.1$).

Показано, что в экспоненциальной фазе роста в клетках $\Delta ssrS$ по сравнению с диким типом количество мРНК восьми генов уменьшается примерно в 2 раза. Это гены, кодирующие белки, ответственные за синтез аспарагина, цистеина и гомоцитриновой кислоты, окисление сложных жирных кислот, метилирование, защиту клетки от внешних патогенов, а также гены двух белков, функция которых до сих пор не известна. Также в 2 раза увеличивается количество мРНК трёх генов, кодирующих глюкокоронатизомеразу, часть цинк-зависимой протеазы и неизвестный белок. В стационарной фазе примерно в 8 раз увеличивается содержание мРНК генов, которые кодируют периплазматические белки, вовлечённые в обмен ионов цинка в клетке.

Таким образом, мы впервые выявили ряд генов в *R. sphaeroides*, в регуляции экспрессии которых участвует 6S РНК. По сравнению с клетками *E. coli* влияние 6S РНК на эффективность транскрипции генов *R. sphaeroides* в стандартных условиях роста менее существенно. Планируется исследование роли 6S РНК в жизнедеятельности *R. sphaeroides* в стрессовых условиях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-04-00791.

Литература

1. Elkina, D. *et al.* 6S RNA in *Rhodobacter sphaeroides*: 6S RNA and pRNA transcript levels peak in late exponential phase and gene deletion causes a high salt stress phenotype // RNA Biology. 2017, V. 14. N11. P. 1627–1637.



Новый способ получения конъюгатов олигонуклеотидов с амидной связью через модифицированную фосфатную группу с помощью реакции Штаудингера
Клабенкова К.В.,^{1,2} Буракова Е.А.,^{1,2} Бизяев С.Н.,¹ Фокина А.А.,^{1,2} Стеценко Д.А.^{1,2}

Аспирант, 3 год

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

E-mail: klabenkovakris@gmail.com

Синтетические производные олигонуклеотидов, способные воздействовать на биологические РНК-мишени по антисмысловому механизму, рассматриваются в настоящее время как перспективные терапевтические агенты. Наибольшее распространение получили аналоги ДНК и РНК, модифицированные по фосфатной группе, в силу относительной простоты их синтеза. Однако существующие производные олигонуклеотидов с трудом проникают в клетки, что затрудняет их внедрение в клиническую практику. Одним из возможных способов решения данной проблемы является конъюгация олигонуклеотида с остатками полиаминов, которые способны улучшать проникновение в клетку за счёт введения в состав олигонуклеотида положительно заряженных групп.

Ранее мы показали, что реакция Штаудингера между органическим азидом и межнуклеотидным фосфитом может служить подходящим способом химической модификации олигонуклеотидов [1]. В данной работе мы получили активированные эфиры 4-карбоксібензолсульфонилзида – пентафторфениловый (**1a**) и 4-нитрофениловый (**1b**), при помощи которых по реакции Штаудингера были синтезированы олигонуклеотиды с межнуклеотидной активированной карбоксильной группой с 5'-конца. После обработки избытком первичного алкиламина, удаления защитных групп и отщепления от полимерного носителя был с хорошим выходом получен ряд конъюгатов олигонуклеотидов, содержащих амидную связь, в том числе с остатком полиамина (рис. 1).

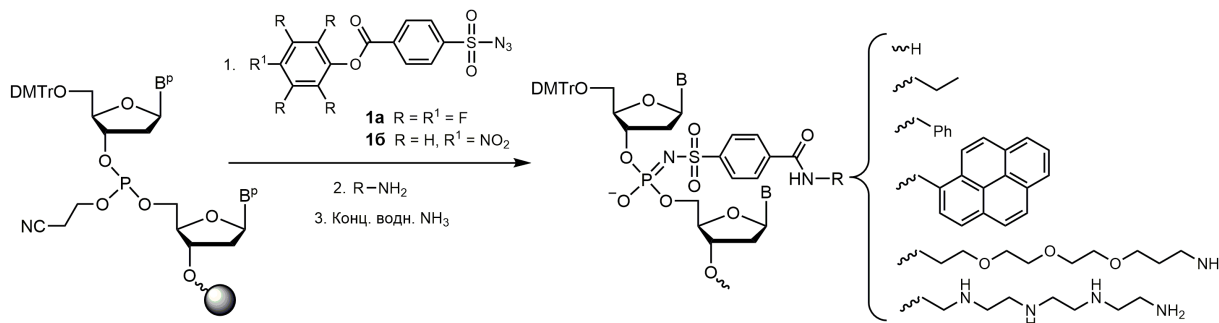


Рис. 1. Получение конъюгатов олигонуклеотидов с аминами через модифицированную фосфатную группу по реакции Штаудингера. Сокращения: DMT – 4,4'-диметокситрильная группа; B^p/B – N-защищенное/незащищенное гетероциклическое основание.

Работа была поддержана РФФИ (гранты №№ 18-515-57006, 18-29-08062 и 18-29-09045) и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект Новосибирского государственного университета № FSUS-2020-0035).

Литература

1. Купрюшкин М.С., Апухтина В.С., Васильева С.В., Пышный Д.В., Стеценко Д.А. Новый простой и удобный метод получения олигонуклеотидов, содержащих остатки пирена или холестерина // Изв. Акад. Наук, Сер. Хим. 2015. No. 7. С. 1678-1681.

**Исследование гибридных микросфер ватерита с муцином****Коваленко Е.А.,¹ Балабушевич Н.Г.,¹ Михальчик Е.В.²***Студентка, 6 курс специалитета*¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*²*НИИ физико-химической медицины, Москва, Россия**E-mail: sholina-katya@mail.ru*

Гибридные микросферы получают формированием ватерита в присутствии различных биополимеров (гепарин, альгинат, гиалуроновая кислота и т.д.) и активно изучают для различных путей целевой и пролонгированной доставки биологически активных соединений.

В работе гибридные микросферы ватерита получены с использованием высокомолекулярного гликопротеина муцина (pI~3-4) из слизистой оболочки желудка свиньи, как это было разработано нами ранее [1].

Цель работы состояла в исследовании и сравнении свойств гибридных микросфер ватерита с муцином (ССМ) и пустых микросфер ватерита (СС), а именно, морфологии, взаимодействия с ферментами, белками и элементами крови.

Физико-химические свойства ССМ изучены с использованием: СЭМ для контроля морфологии и размера микросфер, РФА для расчета фазового состава, динамического лазерного светорассеяния для определения поверхностного заряда, адсорбции/десорбции азота методом Брунауэра-Эммета-Теллера для анализа площади поверхности, объема, формы и размера пор. Образцы микросфер ССМ по сравнению с СС характеризовались: меньшим содержанием нежелательного кальцита; более отрицательным поверхностным зарядом, обусловленным наличием муцина; в 9 раз большей площадью поверхности, в 4 раза большим объемом пор и в 3 раза меньшим диаметром пор. Средний диаметр пор микросфер ССМ составил 8,8 нм и был сравним с размером молекул большинства биологически важных белков и ферментов.

Кинетика адсорбции человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) на микросферах ССМ отвечала псевдо второму порядку, а изотерма адсорбции соответствовала модели Ленгмюра. Максимальная адсорбция ЧСА на микросферах ССМ была в 4 раза больше, а константа адсорбции в 3 раза меньше, чем на микросферах СС. Проанализировано изменение морфологии и поверхностного заряда микросфер после взаимодействия с ЧСА и белками плазмы крови.

Исследовано влияние микросфер ССМ и СС и их обработки белками крови на лизис эритроцитов и активацию нейтрофилов. Гемолиз оценивали по выделению гемоглобина из эритроцитов. Образование нейтрофилами активных форм кислорода - супероксидного радикала и гипохлорита регистрировали с помощью люцигенин-зависимой и люминол-зависимой хемилюминесценции соответственно. Гемолитическая активность микросфер ватерита СС была дозозависимой и снижалась до контрольных значений при адсорбции ЧСА или белков плазмы на поверхности частиц. Включение муцина предотвращало индуцированный микросферами ССМ гемолиз, но усиливало выделение активных форм кислорода нейтрофилами *in vitro*.

Изучена инактивация каталазы, адсорбированной на микросферах ватерита, под действием температуры, ацетонитрила и трипсина. Защитное действие микросфер ССМ, средний диаметр пор которых сравним с размером молекулы антиоксидантного фермента, было выше, чем микросфер СС.

Таким образом, в работе охарактеризованы физико-химические и защитные свойства гибридных микросфер ватерита с муцином, для оценки биосовместимости изучено взаимодействие частиц с белками плазмы крови, эритроцитами и нейтрофилами.

Литература

1. Balabushevich N.G., Kovalenko E.A., Le-Deygen I.M., Filatova L.Y., Volodkin D., Vikulina A.S. *Materials and Design*, 2019, 182, 108020.





Определение ионного состояния и микроокружения ЛФ в липосомальной системе в зависимости от состава липидной матрицы

Колмогоров И.М., Ле-Дейген И.М., Скуредина А.А., Кудряшова Е.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: kolmogorov2001@mail.ru

Фторхинолоны (ФХ) активно применяются в борьбе с многими инфекциями, в том числе активно изучаются системы доставки, в частности липосомы. Целью настоящей работы является изучение влияния липидного состава на состояние липосомальной формы ФХ III поколения – левофлоксацина (ЛФ), а именно - определение ионного состояния и микроокружения ЛФ в липосомальной системе.

В работе был применен метод спектроскопии кругового дихроизма (КД-спектроскопия), обладающий высокой чувствительностью к изменению состояния хиральных молекул, в том числе ФХ, в ахиральных матрицах, таких как липосомы. Обнаружено, что при включении ЛФ в липосомы состава дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ): кардиолипин (КЛ) 80:20 спектр КД смещается в синюю область на 2-3 нм. По-видимому, ЛФ частично встраивается в бислой, что приводит к нарушению существующих стекинг-взаимодействий и наблюдается увеличение гидрофильности микроокружения. В КД-спектре свободного ЛФ наблюдается два минимума (первый - около 297 нм отвечает за состояние ароматической азотсодержащей структуры и второй - около 222 нм отвечает за состояние карбонильной и карбоксильной группы). Первый минимум смещается в красную область при повышении в кислотности среды с 287 нм до 297 нм. Повышение гидрофильности среды приводит к смещению в синюю область с 300 нм на 295 нм. Повышение гидрофильности среды приводит к смещению в синюю область с 226 нм на 231 нм. Наблюдение за этими пиками в КД-спектре липосомального ЛФ позволит оценить гидрофильность окружения его функциональных групп, а также ионное состояние в системе доставки.

Для изучения взаимодействия ЛФ с функциональными группами липидов был использован метод ИК-спектроскопии Фурье (таблица 1). Сравнивали изменения в характеристических полосах поглощения в спектре липидов (полосы поглощения νCH_2 as и s, νCO , νPO_2 as), которые наблюдались при включении ЛФ в нейтральные (ДПФХ 100%) и анионные (ДПФХ:КЛ 80:20). Обнаружено, что для ДПФХ 100% липосомах ЛФ частично проникает в гидрофобную область, координируясь на границе липид/вода, и не взаимодействует с фосфатными группами. Напротив, в анионных липосомах ЛФ не взаимодействует с гидрофобной областью липосом, а образуя водородные связи с фосфатными и карбонильными группами липидов. Полученные данные позволят по ИК- и КД-спектрам различных форм ЛФ судить о его ионном состоянии в системе доставки, а также делать выводы о механизме связывания препарата с матрицей.

Таблица 1. Основные пики в ИК-спектре для нейтральных и анионных липосом.

Образец	νCH_2 as, cm^{-1}	νCH_2 s, cm^{-1}	νCO , cm^{-1}	νPO_2^- as, cm^{-1}	Образец	νCH_2 as, cm^{-1}	νCH_2 s, cm^{-1}	νCO , cm^{-1}	νPO_2^- as, cm^{-1}
Липосомы ДПФХ 100%	2924	2854	1739	1228	Липосомы ДПФХ:КЛ 80:20	2918	2851	1739, 1723 (пл)	1225
ЛЛФ ДПФХ 100%	2917	2849	1737	1224, 1239 (пл)	ЛЛФ ДПФХ:КЛ 80:20	2918	2850	1740	1225, 1220 (пл), 1265 (пл)



**Влияние состава лекарственных форм фторхинолонов на их антибактериальную активность против бактерий *Escherichia coli* с различной морфологией поверхности****Копнова Т.Ю., Якупова Л.Р., Скуредина А.А., Кудряшова Е.В.**

Студент, 3 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РоссияE-mail: tatiana.kopnowa@yandex.ru

Фторхинолоны (ФХ) - один из крупнейших классов антибактериальных препаратов, широко используемых в медицине. Они обладают широким спектром активности, который включает грамотрицательные и грамположительные аэробные и анаэробные бактерии, а также микобактерии [1]. Антибактериальное действие ФХ основано на блокировании репликации ДНК бактериальных клеток за счет селективного ингибирования топоизомераз II и IV типа. Таким образом прекращается деление бактериальных клеток и происходит их гибель. Данный механизм действия выделяет ФХ среди других антибактериальных препаратов, так как выработка механизмов резистентности к ним затруднительна для микроорганизмов. В современной практике ФХ используются для лечения широкого спектра заболеваний [2]. Одним из современных методов улучшения эффективности действия ФХ является использование нековалентных комплексов ФХ с β -циклодекстринами (ЦД), так как ЦД способствуют увеличению растворимости и биодоступности многих липофильных препаратов [3]. Для изучения влияния образования комплексов ФХ+ЦД на антибактериальные свойства ФХ, а также влияния морфологии поверхности бактериальных клеток на эффективность действия ФХ было изучено поведение трех препаратов ФХ с различной структурой (ципрофлоксацина (ЦФ), левофлоксацина (ЛФ) и моксифлоксацина (МФ)) в системах *in vitro*.

В данной работе были использованы два штамма *E.coli* МН1 и JM109, которые различаются между собой морфологией поверхности: методом ТЕМ было показано, что у обоих штаммов наблюдаются жгутики длиной $\sim 2,5-4$ μm , при этом только у штамма JM109 наблюдаются белковые фимбрии длиной от 300 нм до 1 μm . Исследованы минимально ингибирующие концентрации (МИК) исследуемых ФХ: $\text{МИК}_{\text{ЦФ}} = 0,2$ мкг/мл, $\text{МИК}_{\text{ЛФ}} = \text{МИК}_{\text{МФ}} = 0,1$ мкг/мл для *E.coli* МН1 и $\text{МИК}_{\text{ЦФ}} = 2$ мкг/мл, $\text{МИК}_{\text{ЛФ}} = \text{МИК}_{\text{МФ}} = 1$ мкг/мл для *E.coli* JM109. Таким образом, действие МФ сравнимо с ЛФ, а ЦФ проявляет в 2 раза менее выраженную антибактериальную активность по отношению к *E.coli*. Для всех исследуемых ФХ $\text{МИК}_{\text{JM109}} > \text{МИК}_{\text{МН1}}$ в 10 раз. По всей видимости, белковые выросты фимбрии затрудняют диффузию ФХ в цитоплазму клетки, поэтому необходима более высокая концентрация ФХ для гибели микроорганизмов.

Установлено, что комплексы ФХ-ЦД обладают столь же высокой антибактериальной активностью, что и свободные ФХ: в среднем $\text{МИК}_{\text{ФХ}} \sim \text{МИК}_{\text{ФХ+ЦД}}$ для обоих штаммов. Таким образом ЦД не уменьшают антибактериальное действие ЦД в 24 часовом эксперименте на твердых средах. Полученные результаты указывают на перспективность дальнейшего изучения систем ФХ + ЦД на более длительное антибактериальное действие в жидких средах *in vitro*.

Литература

1. Van Bambeke F. и др. Quinolones in 2005: An update // Clin. Microbiol. Infect. 2005. Т. 11, № 4. С. 256–280.
2. Davis R., Markham A., Balfour J.A. Ciprofloxacin: An Updated Review of its Pharmacology, Therapeutic Efficacy and Tolerability // Drugs. 1996. Т. 51, № 6. С. 1019–1074.
3. Skuredina A.A. и др. Physical and Chemical Properties of the Guest – Host Inclusion Complexes of Ciprofloxacin with β -Cyclodextrin Derivatives // Moscow Univ. Chem. Bull. 2020. Т. 75, № 4. С. 218–224.



**Липофильные кислоты родиолы розовой**

**Корсаков В.О.,¹ Зыбина Н.А.,¹ Щербаков Д.Н.,¹ Кукина Т.П.,² Елшин И.А.,²
Колосов П.В.,¹ Колосова Е.А.,¹ Геньш К.В.,¹ Базарнова Н.Г.¹**

Аспирант, 1 года обучения

¹Алтайский Государственный Университет, Барнаул, Россия,

²Новосибирский институт органической химии, Новосибирск, Россия.

E-mail: korsakovvlad07@gmail.com

Родио́ла ро́зовая (лат. *Rhodiola rósea*) — многолетнее травянистое растение семейства толстянковые (*Crassulaceae*), известное также под названиями золотой корень, розовый корень. Растение включено в официальную фармакопею благодаря широкому спектру биологической активности. Экстракты золотого корня являются мощным адаптогеном, стимулятором физической и умственной активности из-за высокого содержания тирозола, салидрозида и розавина. Препараты родиолы оказывают также нейропротекторное, кардиопротекторное, антидепрессивное, нейролептическое, ноотропное действие. Экстракты и настойки родиолы розовой повышают устойчивость организма к инфекциям, рентгеновскому и ионизирующему облучению, токсическим веществам. Корневища используют при лечении сердечно-сосудистых, желудочно-кишечных, кожных заболеваний, туберкулеза легких, переломов костей, как жаропонижающее, общеукрепляющее. Они содержат также родиолозид, эфирные масла, дубильные вещества, антрагликозиды, яблочную, янтарную, щавелевую кислоты, лактоны, β -ситостерин, даукостерин, флавонолы гиперозид, кверцетин, изокверцетин, кемпферол, углеводы, липиды. Липофильные компоненты мало изучены, несмотря на доказанную биоактивность тритерпеноидов, стеринов, алифатических соединений [1].

Используя метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) в качестве экстрагента, мы получили концентрат липофильных веществ. Для анализа экстракт разделили на кислые компоненты и неомыляемые вещества путем экстракции свободных кислот (ФА) при помощи 2%-ного раствора щелочи едкого натра и последующего гидролиза полученного остатка 15%-ным водно-спиртовым раствором едкого кали аналогично [2]. Анализ ФА и связанных кислот (ВА) проводили при помощи ГХ-МС сравнением с базой данных в виде метиловых эфиров [2]. В результате идентифицированы алифатические кислоты с длиной цепи от 12 до 30 атомов углерода, преимущественно четные. Основные компоненты – пальмитиновая, линолевая, линоленовая, олеиновая кислоты, составляющие в сумме до 70% кислот. Около 17% приходится на насыщенные четные кислоты C_{20} - C_{30} . Значительную часть фракции ФА составляют фенолкарбоновые кислоты, помимо обнаруженной ранее кофейной кислоты [1], идентифицированы анисовая и вератровая. В небольших количествах присутствуют конъюгированная линоленовая и пальмитолеиновая кислоты, а также бетулоновая, обладающие широким спектром активности [3-4]. Большинство компонентов выявлены в *R. rósea* впервые.

Работа выполнена при финансировании гранта РФФИ 20-54-44016.

Литература

1. Буданцев Л.А., Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность, ТНИ КМК, М., С.-Пб, 2009, Т. 2.
2. Kukina, T.P., Shcherbakov, D.N., Gensh, K.V., Tulysheva, E.A., Salnikova, O.I., Grazhdannikov, A.E., Kolosova, E.A.. Bioactive Components of Sea Buckthorn *Hippophae rhamnoides* L. Foliage // Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2017, 43(7), p. 57–61.
3. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха: Бийск: НИЦ БПГУ им В. М. Шукшина, 2004.
4. Chou Y.-Ch., Su H.-M., Lai T.-W., Chyuan J.-H., Chao P.-M. Cis-9, trans-11, trans-13-conjugated linolenic acid induces apoptosis and sustained ERK phosphorylation in 3T3-L1 preadipocytes // Nutrition 2012 Jul;28(7-8):803-11.



Синтез сложных эфиров на основе умбеллиферона и исследование их как потенциальных разобщителей окислительного фосфорилирования

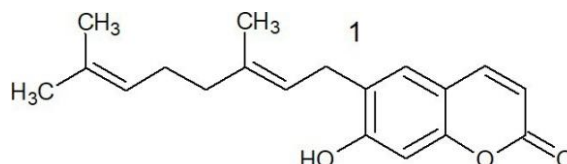
Краснов В.С.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: volod169@mail.ru

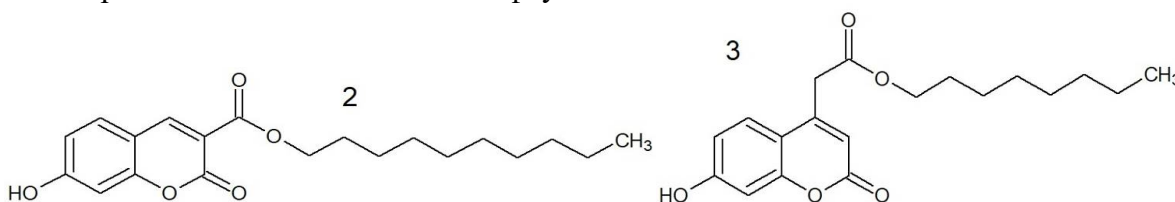
Кумарины (производные 2H-1-бензопиранона-2) составляют большой класс гетероциклических соединений с широким спектром терапевтических свойств [1]. В 1970-х годах была показана разобщающая активность острюцина **1** и некоторых других производных 7- гидроксикумарина (умбеллиферона) на митохондриях печени крысы [2].



Цель данной работы: синтез и исследование свойств протонфорных разобщителей окислительного фосфорилирования на основе умбеллиферона.

Для биологической активности данного типа соединения должны содержать группу с определенной величиной pK_a (около 7) [3] и обладать достаточной липофильностью для встраивания во внутреннюю мембрану митохондрий [2]. За основу были взяты два производных умбеллиферона: 7-гидроксикумарин-3-карбоновая кислота и 7-гидроксикумарин-4-уксусная кислота. К ним, по методикам синтеза сложных эфиров, присоединялся алкильный заместитель C_nH_{2n+1} различной длины ($n=6-12$).

Исследования синтезированных эфиров на модельных бислойных липидных мембранах (блм) и выделенных митохондриях печени крысы показали, что в серии эфиров 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислоты наибольшую протонфорную и разобщающую активность проявлял дециловый эфир **2**, а в серии эфиров 7- гидроксикумарин-4-уксусной кислоты - октиловый эфир **3**. При этом **3** оказался намного эффективнее как разобщитель, чем **2**. Сброс мембранного потенциала и ускорение дыхания митохондрий наблюдались при концентрациях **3** меньше 10 мкм. Кроме того, было обнаружено исчезновение разобщающей активности всех синтезированных соединений в минутной шкале, по-видимому, связанное с ферментативным гидролизом сложных эфиров под действием митохондриальных эстераз. Среди множества известных разобщителей подобный спад активности ранее был описан только для флуазинама.



Литература

1. Venugopala K.N., Rashmi V., Odhav B. Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity // BioMed Res. Int. 2013, 963248.
2. Dadák V., Zbořil P., Šanek J., Svoboda A. Mode of effect of Ostruthin, a phenolic coumarin, on respiration and oxidative phosphorylation of rat liver mitochondria // Collect. Czech. Chem. Commun. 1980, 45, 653-664.
3. Nowak P.M., Sagan F., Mitoraj M.P. Origin of remarkably different acidity of hydroxycoumarins // J. Phys. Chem. B. 2017, 121, 4554-4561.



**Холестерин-конъюгированные ДНК-конструкции
для доставки генно-терапевтических агентов в раковые клетки**
Краснощечкова Е.П., Григорьева Е.Д., Гандалипов Э.Р., Недорезова Д.Д.

Студент (магистр 2 года)

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: krasnoschekova@scamt-itmo.ru

На данный момент одним из наиболее перспективных подходов к терапии онкологических заболеваний является использование генно-терапевтических агентов на основе синтетических олигонуклеотидов, способных замедлить развитие злокачественной опухоли за счет подавления экспрессии онкогенов.

Перспективными терапевтическими противоопухолевыми агентами являются антисмысловые олигонуклеотиды (АСО), представляющие собой короткие одноцепочечные молекулы ДНК, комплементарно связывающиеся с мРНК генов-мишеней, образуя между собой гетеродуплекс, который в дальнейшем распознается ферментом РНКазой H для целевого нокдауна гена [1]. Несмотря на высокий потенциал АСО, клинические исследования показали наличие значительной токсичности, вызванной побочным эффектом из-за гибридизации с нецелевой мишенью [2].

В данной работе представлена стабильная, нетоксичная ДНК-наноструктура длиной 40 нуклеотидов с липидными якорями, имитирующая функции мембранных белков, под названием Dumbbell. Конструкция содержит цепи АСО и молекулы холестерина. В свою очередь, цепи АСО модифицированы нуклеазоустойчивыми тиофосфатными группами, повышающими токсическое воздействие на клетки в целом. Молекулы холестерина обладают высокой биосовместимостью и значительной эффективностью трансфекции агентов в клетки, в дополнение, холестерин доступен по низкой цене в больших количествах [3]. Холестерин в структуре Dumbbell выступает в роли якоря, который встраивается в мембрану и путем порообразования позволяет АСО беспрепятственно проникнуть внутрь клетки.

В ходе работы была проведена сборка конструкции в буферном растворе. Концепт сборки конструкции АСО с холестерином был подтвержден с помощью нативного геле-электрофореза. Был проведен анализ конструкций методом проточной цитометрии после 24 часовой трансфекции на клетках K562 и HeLa. Согласно полученным данным, конструкция АСО, конъюгированная с холестерином, на 40% менее токсична по сравнению с АСО, доставленным коммерческим агентом Lipofectamine 2000.

Таким образом, введение холестерина, за счет его гидрофобных свойств, должно обеспечить высокоэффективную доставку АСО в клетки, не вызывая существенного токсического воздействия. В свою очередь, проникающие антисмысловые олигонуклеотиды будут взаимодействовать с матричной РНК целевых белков, что будет способствовать гибели злокачественных клеток.

Литература

1. Burel, S.A. Preclinical evaluation of the toxicological effects of a novel constrained ethyl modified antisense compound targeting signal transducer and activator of transcription 3 in mice and cynomolgus monkeys // *Nucleic Acid Therapeutics*. 2013, №23. p. 213–227.
2. Chidchob, P. Sleima Spatial Presentation of Cholesterol Units on a DNA Cube as a Determinant of Membrane Protein-Mimicking Functions // *Journal of the American Chemical Society*. 2019, №141. p. 1100–1108.
3. Palomino-Vizcaino, G., Alvarez-Salas, L.M. Therapeutic Oligonucleotides Against Cancer: Recent Approaches and New Perspectives // *Nucleic Acid Nanotherapeutics*. 2019. p. 1–26.





**Структурно-функциональное исследование домена GH12-2
мультифункциональной мультидоменной эндогликозидазы
методом сайт-направленного мутагенеза**

Лаврова В.Д.,¹ Попова А.А.,² Заюлина К.С.,² Кубланов И.В.²

Студент, 4 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии»
Российской академии наук, Москва, Россия*

E-mail: lyladislawa@yandex.ru

Объектом исследования в данной работе является домен GH12-2, один из трех каталитических доменов мультифункциональной мультидоменной гликозидазы (МДГ). Выделенный и охарактеризованный нами ранее домен GH12-2 активен в отношении к карбоксиметилцеллюлозы, бета-глюкана, лихенана. С целью исследования функциональной роли аминокислотных остатков, оказывающих значимое влияние на активность и стабильность фермента GH12-2 были смоделированы и проанализированы мутантные структуры домена GH12-2 с заменами аминокислотных остатков N32, K83, N88 и E147 на аланин. Данные замены были выбраны на основе расчёта веса мутаций методами SuSPect, а также мягкого докинга трисахарида β -1,4-глюкана в область активного центра белка дикого типа и рекомбинантных белков с точечными заменами. Третичная структура белка была предсказана методом гомологического моделирования с помощью пакета программ Rhyge2. Ближайшим гомологом для построения трёхмерной модели является гликозидаза, выделенная из *Pyrococcus furiosus*.

Гомологическое моделирование показало, что точечные мутации N32A, K83A предположительно влияют на вторичную структуру GH12-2 и участвуют в связывании субстрата; E147A, расположенный в предсказанном активном центре фермента, влияет и на вторичную структуру, и на каталитические свойства GH12-2, а N88A влияет на связывание с ионами кальция.

Для получения рекомбинантных белков с заменами N32A, K83A, N88A, E147A и определения функциональной роли данных аминокислотных остатков в соответствии с результатами анализа структуры GH12-2 был проведен сайт-направленный мутагенез. В качестве матрицы для мутагенеза использовали ген, кодирующий GH12-2, клонированный в вектор pLATE51. Экспрессию рекомбинантных белков проводили в штамме *E. coli* BL21(DE3). Очистка белков осуществлялась с помощью Ni-аффинной хроматографии. Измерения ферментативной активности и стабильности фермента GH12-2 и всех полученных мутантных вариантов подтвердили, что замены N32A и K83A снижают активность фермента по отношению к бета-глюкану и лихенану, а также снижают термостабильность; замена E147A приводит к полной потере каталитических свойств GH12-2. Напротив, мутация N88A, не проявляя заметного влияния на термостабильность фермента, положительно влияет на его активность в присутствии ионов кальция.

Работа по получению и характеристике других мутантных форм GH12-2 продолжается.

Работа поддержана грантом РФФИ #21-54-10006.



Олигосахаридные и олиголактидные конъюгаты колхицина как потенциальные ингибиторы глюкозных транспортеров. Молекулярный докинг

Малеев А.А., Федоров А.Ю., Игнатов С.К.

Аспирант 4 года обучения

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

E-mail: maleev.alexandr@yandex.ru

Глюкозные транспортеры – группа мембранных белков семейства SLC2, отвечающих за перенос глюкозы через клеточную мембрану [1, 2]. Глюкозный транспортер 1 типа – однонаправленный белок-переносчик глюкозы, способствует облегченному переносу глюкозы через плазматическую мембрану клеток млекопитающих. Глюкозный транспортер 5 типа – переносчик фруктозы, обладающий селективностью по отношению к фруктозе. В качестве потенциальных GLUT-ингибиторов были исследованы различные молекулы. Но колхицин **1** (рис. 1) и его производные в качестве GLUT-ингибиторов рассмотрены еще не были.

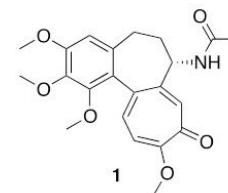
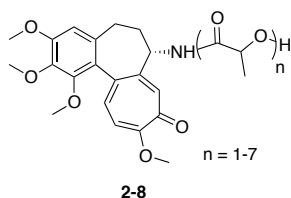


Рис. 1. Колхицин



2-8

Рис. 2

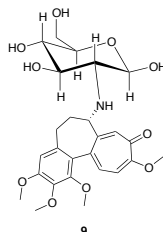


Рис. 3

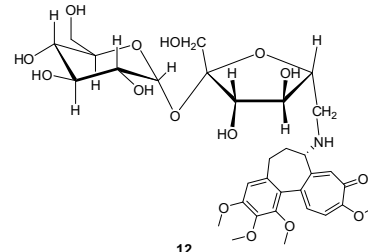


Рис. 4

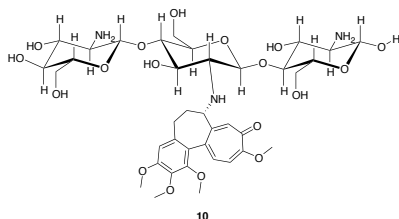


Рис. 5

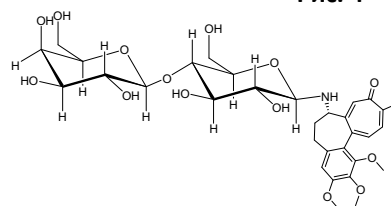


Рис. 6

Нами выполнен расчет геометрии связывания и энергий наивыгоднейших конформаций комплексов «белок-лиганд» с целью поиска потенциальных ингибиторов глюкозных транспортеров среди выборки из 11 колхициновых конъюгатов **2-12** (производных колхицина с фрагментами полилактоида **2-8** (рис. 2) и хитозана **9** (рис. 3), **10** (рис. 5), а также конъюгатов колхицина с дисахаридами: лактозой (соединение **11**, рис. 5) и сахарозой (соединение **12**, рис. 4)) методом молекулярного докинга в активном сайте глюкозных транспортеров 1 и 5 типа.

Установлено, что для глюкозного транспортера 1 типа наилучший ингибитор – конъюгат **3**, содержащий 2 остатка молочной кислоты ($\Delta G_{\text{связ}} = -8,19$ ккал/моль). В свою очередь, для глюкозного транспортера 5 типа наилучший ингибитор – конъюгат **5**, содержащий 4 остатка молочной кислоты ($\Delta G_{\text{связ}} = -9,13$ ккал/моль).

Литература

1. Guo, H. et al. *Tumor Biology*, **2016**, 37(10), 13751-13761.
2. Uldry, M., Thorens, B. *Pflügers Archiv*, **2004**, 447(5), 480-489.



Моделирование связывания хлорина еб с белками SARS-CoV-2

Матвеева А.И.

Студент, 1 курс бакалавриата

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

E-mail: nastena.matveeva2002@mail.ru

Молекулярный докинг широко используется для изучения взаимодействий белок-лиганд, а также для разработки лекарств. Данный метод позволяет достаточно быстро, не проводя экспериментального скрининга, который занимает длительное время, подобрать пары белок-лиганд, которые эффективно связываются для последующих исследований *in vitro* и *in vivo*. Данный факт очень важен в сложившейся в 2020 году ситуации. Пандемия коронавируса Covid-19 показала, что разработка противовирусных лекарств является актуальной задачей современности. Следует отметить, что клинические исследования лекарственных соединений занимают несколько лет, поэтому в первую очередь перспективным представляется оценить возможность использования уже одобренных для медицинской терапии соединений. Поэтому целью настоящей работы являлось моделирование связывания хлорина еб с белками коронавируса SARS-CoV-2, направленное на поиск оптимальной мишени в структуре коронавируса для его ингибирования. SARS-CoV-2 включает в себя ряд белков: 4 структурных, 7 дополнительных и 15-16 неструктурных. Все белковые структуры для докинга были загружены из баз данных белковых молекул <https://www.rcsb.org/> и <https://zhanglab.ccmb.med.umich.edu/COVID-19/>. Структура хлорина еб была минимизирована методом DFT B3LYP в программе ORCA4. Молекулярный докинг выполнялся в пакете Autodock Vina. Полученные результаты приведены на рисунке 1. Судя по полученным данным наибольшую аффинность связывания хлорина еб наблюдается в случае неструктурных белков 3 и 12, а также нуклеопротеином (N). Нуклеопротеин N и Nsp12 играют важную роль в сборке вириона, участвуют в транскрипции субгеномной вирусной РНК, а также репликации вируса. Nsp3, называемая также папаин-подобной протеиназой также играет важную роль в репликации вируса. Высокая аффинность связывания хлорина еб с белками, ответственными непосредственно за репликацию вируса позволяет предполагать, что хлорин еб может быть перспективным ингибитором репликации вирусов, что обуславливает необходимость проведения дальнейших исследований *in vitro* и *in vivo*.



Рис. 1. Энергия связи протеин-хлорин еб.

Автор выражает благодарность руководителям к.х.н. Губареву Ю.А. и член-корр. Койфману О.И., также выражает признательность Фонду РФФИ за финансовую поддержку работы (грант № 20-04-60108).



Синтез и свойства полимерных наночастиц 4'-О-бензоилоксикарбонилзамещенного этопозид

Меркулова М.А., Осипова Н.С.

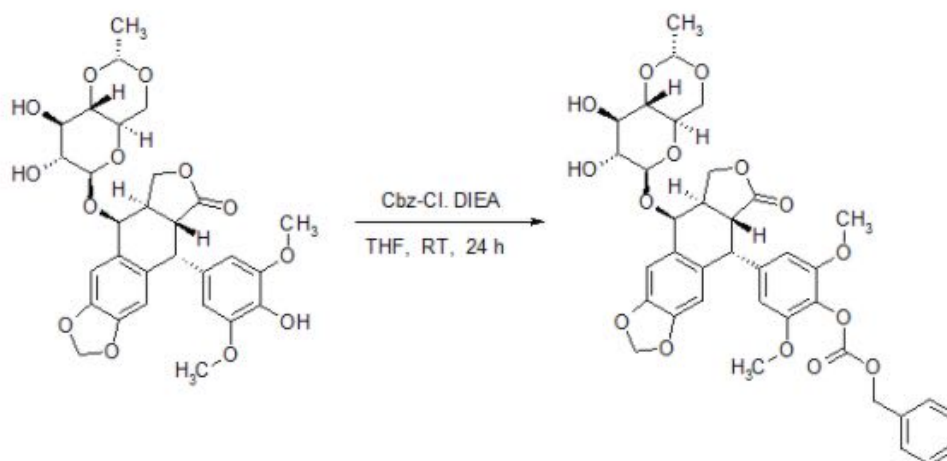
Инженер-исследователь

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

E-mail: ma.merk@mail.ru

Этопозид (ЭТП), являющийся высокоактивным противоопухолевым препаратом, обладает низкой биодоступностью при пероральном введении и плохо растворим в воде, что затрудняет создание инъекционных форм на его основе [1]. Перспективным решением проблемы получения эффективных лекарственных форм ЭТП является разработка наноразмерных систем доставки. ЭТП плохо (менее 1,2 мкг ЭТП на 1 мг полимера-носителя) включается в полимерные наночастицы на основе наиболее широко используемого сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA), независимо от количества загруженного в синтез активного вещества.

Нами была проведена липофилизация этопозидом путем введения в структуру молекулы бензольного заместителя по схеме:



Полученный 4'-О-бензоилоксикарбонилэтопозид обладает более высоким значением липофильности ($\log P$ 2.42 против 0.7 для этопозид) и позволяет повысить эффективность включения соединения в структуру полимерных наночастиц до 75,2-89,0 мкг ЭТП на 1 мг полимера-носителя.

Для синтезированных нами PLGA-наночастиц, нагруженных этопозидом и 4'-О-бензоилоксикарбонилэтопозидом, изучены профили высвобождения и скорость гидролиза с образованием действующего вещества в воде и в присутствии эстеразы. Было проведено сравнение двух методов оценки скорости высвобождения: с использованием диализной мембраны и центрифугирования. Показано, что использование метода центрифугирования является предпочтительным и позволяет избежать занижения результатов за счет сорбции на мембране и диффузии через нее. Исследование цитотоксичности на линии клеток аденокарциномы молочной железы MCF-7 показало повышение эффективности полимерных наночастиц, нагруженных производным ЭТП, по сравнению с существующей внутривенной формой (концентрат для в/в введения Этопозид-ТЕВА), что подтверждает перспективность данной формы для дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-015-00381 А.

Литература

1. Меркулова М.А., Островский К.П. и соавт. Разработка наноразмерных лекарственных форм этопозид и исследование их противоопухолевой активности *in vitro* // Биофармацевтический журнал. 2020, №3(12), с. 22-28

Определение констант связывания метилтрансферазы WBSCR27 с синтетическими аналогами SAM

Михайлов С.Е., Марьясина С.С.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: SemichN@yandex.ru

Метилтрансферазы (МТазы) – большая группа ферментов, осуществляющих метилирование нуклеиновых кислот, белков и низкомолекулярных соединений и участвующих таким образом в регуляции многих жизненно важных процессов. Донором метильной группы в этих реакциях обычно является S-аденозил-L-метионин (SAM), превращающийся после метилирования в S-аденозил-L-гомоцистеин (SAH).

Знание структуры МТаз позволяет создавать селективные ингибиторы для контроля их активности. Одним из методов установления структуры биомакромолекул является спектроскопия ЯМР. Этот метод позволяет устанавливать структуру белков в водном растворе, то есть в наиболее естественном для них состоянии. Однако для определения структуры крупных белков необходимо модифицировать стандартные методики ЯМР. Одним из таких новых подходов является использование спиновых меток. Этот метод позволяет получать информацию о дальних расстояниях (до 50 Å) между спиновой меткой и различными атомами в белке [1].

Данная работа посвящена определению констант связывания нескольких новых синтетических аналогов SAM с МТазы (рис. 1). Информация о прочности связывания позволит отобрать наиболее перспективные молекулы для создания на их основе спиновых меток для структурных исследований МТаз. В качестве модельной МТазы выбран белок WBSCR27, который экспрессируется с высоким выходом в *E.coli*, обладает высокой стабильностью и способностью к рефолдингу [2]. Определение констант связывания изучаемых лигандов с белком WBSCR27 выполнено методами ЯМР и изотермической калориметрии титрования.

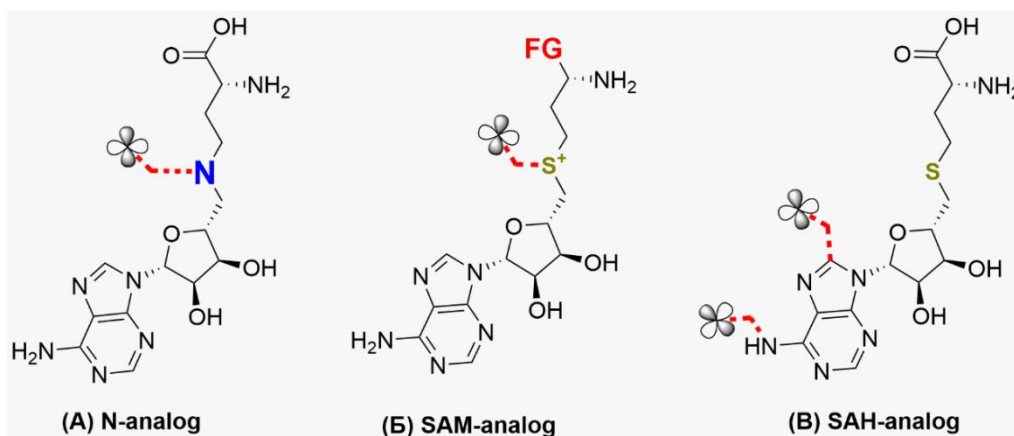


Рис. 1. Три группы исследованных синтетических аналогов SAM.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-04-00318.

Литература

1. Allen K., and Imperiali B. "Lanthanide-tagged proteins—an illuminating partnership." *Current opinion in chemical biology* 14.2 (2010): 247-254.
2. Mariasina S., et al. "Williams–Beuren syndrome-related methyltransferase WBSCR27: cofactor binding and cleavage." *The FEBS journal* 287.24 (2020): 5375-5393.



Разработка двухцветной иммунохроматографической тест-системы для определения вируса SARS-CoV-2

Моисеева А.А.,^{1,2} Серёгина П.К.,² Семейкина А.А.²

Студент, 1 курс магистратуры

¹МИРЭА – Российский технологический университет, кафедра химии и технологии биологически активных соединений имени Н.А. Преображенского, Москва, Россия

²Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия

E-mail: aam20@mail.ru

Коронавирусное заболевание 2019 года (COVID-19) требует ранней диагностики. Это позволит своевременно выбрать стратегию лечения и изолировать больного для исключения дальнейшей передачи вируса.

Часто используемым способом диагностики SARS-CoV-2 является ПЦР в реальном времени. Однако необходимость в специальном оборудовании и квалифицированном персонале ограничивает использование этого метода. Востребованными становятся иммунохроматографические тесты (тест-полоски), позволяющие получить результат за 10-15 минут «у кровати больного», без использования лабораторного оборудования и дополнительных реагентов.

Цель данного исследования – разработка тест-полоски для обнаружения вируса SARS-CoV-2 в мазках рото- и носоглотки. В качестве определяемого антигена выбран нуклеопротеин вируса. Для формирования контрольной и аналитической зон использовались красные и синие латексные частицы соответственно. Связывание в контрольной зоне реализовано через модуль биотин-стрептавидин.

Произведен скрининг и выбраны рабочие пары моноклональных антител (HyTest, Россия) к нуклеопротеину SARS-CoV-2. Для получения окрашенных конъюгатов использовались латексные частицы 300 нм с карбоксильными группами. Пришивку антител проводили карбодиимид-сукцинимидным методом. Конъюгаты охарактеризованы как на размер и степень агрегации методом динамического рассеивания света, так и на сохранение антигенсвязывающих свойств антител в формате иммунохроматографии. Средний диаметр частиц с иммобилизованным реагентом составил 385 нм, подтверждено отсутствие агрегатов. Для всех конъюгатов показано сохранение антигенсвязывающей способности антител.

Разработка иммунохроматографической системы включает в себя оптимизацию состава мультимембранного композита как по используемым мембранам, так и по составу наносимых реагентов. Проведена сравнительная характеристика мембран для образца и конъюгата. Проверено 12 мембран производства KinBio (Китай) и Ahlstrom (Финляндия). Выбран состав мультимембранного композита, обеспечивающий стабильное и равномерное движение фронта жидкости и полное вымывание окрашенного конъюгата частица-антитела.

Подобрана реакционная среда, обеспечивающая максимальную интенсивность окрашивания аналитической и контрольной зон при минимальном уровне фонового сигнала. Выбраны компоненты буферов для нанесения специфических реагентов, обеспечивающие стабильность при хранении на протяжении более 540 дней (ускоренное старение).

Предел обнаружения разработанной тест-системы составляет 700 пг/мл. Высокая интенсивность сигнала и быстрое время анализа (15 мин) характеризуют систему как эффективное решение для диагностики острого инфекционного заболевания SARS-CoV-2.





Влияние неканонических структур в ДНК на функционирование системы репарации «мисматчей»

Павлова А.В.,¹ Монахова М.В.²

Студентка, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: p.anzhela98@gmail.com

Репарация неканонических пар нуклеотидов или «мисматчей» в ДНК (MMR) играет важную роль в поддержании стабильности генома. Ключевой белок MMR MutS распознает G-квадруплексы (G4) — неканонические структуры ДНК, которые могут инициировать образование двуцепочечных разрывов в ДНК. Для изучения влияния G4-содержащей ДНК на функционирование белков MMR *E. coli* была сконструирована линейная ДНК, где (GGGT)₄-мотив, формирующий параллельный внутримолекулярный G4, был зафиксирован между двуспиральными фрагментами ДНК, содержащими G/T-«мисматч», узнаваемый белком MutS, и сайт гидролиза эндонуклеазы MutH. Методом «торможения» в геле установлено, что сродство MutS и MutL к G4-ДНК в 2–3 раза выше по сравнению с ДНК, содержащей G/T-«мисматч». Показано, что связывание MutS с G4-ДНК практически не зависит от присутствия нуклеотидного кофактора, в отличие от ДНК с G/T-«мисматчем». Однако, несмотря на эффективное связывание с белками MMR, G4 не активирует расщепление ДНК белком MutH: эффективность гидролиза в присутствии MutS и MutL не зависит от наличия структуры G4 в ДНК. В то же время G4 не препятствует «мисматч»-зависимой активации MMR, когда в ДНК одновременно присутствуют G4 и G/T-«мисматч» на расстоянии 3–18 пар нуклеотидов с 5'- или 3'-конца G4-мотива.

Исследовано взаимодействие MutS и биологически значимой структуры с тандемными G-квадруплексами участка промотора гена каталитической субъединицы теломеразы (TERT) человека, в котором несколько положений часто подвергаются мутациям, считающимся драйверными для некоторых типов рака. Анализ G4 TERT, содержащих замены G146A, G124A или G138A/G139A методом химического «футпринтинга» показал дестабилизацию только G-трактов с мутацией, при этом дестабилизации всей квадруплексной структуры TERT-промотора не наблюдалось. Введение мутаций в последовательность TERT незначительно влияло на связывание с белком MutS, сродство которого к TERT-промотору «дикого типа» при этом в 2,5 раза выше, чем к ДНК с единичным (GGGT)₄-квадруплексом.

Остаток dG наиболее подвержен повреждениям, вызванным окислительным стрессом и образованием аддуктов. ДНК-аддукты гетероциклических аминов, включая канцерогены табачного дыма, считаются важными для изучения неканоническими структурами. Исследовано взаимодействие белков MMR *E. coli* и ДНК-дуплексов, содержащих в N2-положении гуанина остатки пиридина, пиридазина, пиримидина или пиразина, имитирующие модификацию ДНК гетероароматическими аминами (НАА-G). Показано, что MutS связывает модифицированную ДНК с НАА-G как в составе канонической пары НАА-G/C, так и в составе НАА-G/T-«мисматча» в 2–4 раза эффективнее, чем немодифицированную ДНК с G/T-«мисматчем». Согласно данным молекулярно-динамических расчётов MutS взаимодействует непосредственно с ароматическим кольцом НАА аддукта НАА-G, что объясняет равноценно высокое сродство к НАА-G/C и НАА-G/T ДНК.

Таким образом, MutS эффективно связывается с неканоническими ДНК, включая объёмные НАА-ДНК-аддукты и G4 различной структуры. Однако механизмы этих взаимодействий, по-видимому, отличаются от механизма узнавания «мисматчей» белком MutS.





Новые низкомолекулярные ингибиторы взаимодействия белка Ku с ДНК как инструмент изучения механизма участия Ku в регуляции транскрипции

Павлова Е.И.,¹ Стринкевич А.А.,² Королев С.П.^{1,3}

Студентка, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия,

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия,

³НИИ ФХБ им. А.Н. Белозерского МГУ, Москва, Россия

E-mail: j-j.pavlova@mail.ru

Человеческий гетеродимерный белок Ku участвует в репарации двуцепочечных разрывов ДНК и способен эффективно связывать свободные концы двуцепочечной ДНК. Помимо этого, Ku может участвовать во многих других клеточных процессах, в том числе в регуляции транскрипции некоторых генов, включая гены вируса иммунодефицита человека (ВИЧ-1). Ранее в нашей лаборатории было исследовано влияние внутриклеточных концентраций Ku на транскрипцию гена репортерного белка под контролем LTR промотора ВИЧ-1, и оказалось, что Ku является положительным регулятором транскрипции с этого промотора. Мы предположили, что это влияние может быть обусловлено взаимодействием Ku с вирусным промотором, например, за счет наличия в промоторных областях ДНК ВИЧ-1 элементов вторичной структуры (шпилек, крестов), с которыми Ku мог бы взаимодействовать так же, как и с концами двуцепочечной ДНК.

Для проверки этой гипотезы мы решили использовать ингибиторы взаимодействия Ku с ДНК. На данный момент описано несколько активных ингибиторов взаимодействия Ku с ДНК, одним из них является STL127705, однако приобрести ни один из известных ингибиторов такого класса нам не удалось по независящим от нас причинам. В связи с этим мы решили проверить серию веществ – потенциальных ингибиторов взаимодействия Ku с ДНК, обнаруженных с помощью виртуального молекулярного докинга соединений в предполагаемый сайт связывания на поверхности гетеродимера Ku. Было проведено несколько раундов экспериментального скрининга веществ методом «торможения в геле» с использованием рекомбинантного Ku и синтетического ДНК-дуплекса и отобрано несколько ингибиторов взаимодействия Ku/ДНК с микромолярной IC₅₀. Затем мы проанализировали влияние наиболее активных веществ на уровень фосфорилированной формы гистона γ -H2AX, которая является маркером двуцепочечных разрывов ДНК в эукариотических клетках. Для этого клетки обрабатывали этопозидом, который вызывает образование разрывов, затем этопозид отмывали, и следили за восстановлением нормального уровня γ -H2AX в присутствии одного из обнаруженных нами веществ. Оказалось, что одно из проверенных веществ в концентрации 25 мкМ эффективно блокировало восстановление нормального уровня гистона γ -H2AX. Таким образом в результате работы нам удалось разработать новый синтетический ингибитор репарации двуцепочечных разрывов *in vivo*.

После этого мы исследовали влияние обнаруженного нами ингибитора взаимодействия Ku с ДНК на транскрипцию гена репортерного белка под контролем LTR-промотора ВИЧ-1. Установлено, что добавление ингибитора не приводило к такому же эффекту на транскрипцию с LTR промотора ВИЧ-1, как снижение внутриклеточной концентрации белка Ku. Таким образом, полученные нами данные указывают на то, что взаимодействие Ku с ДНК не является ключевым в регуляции белком Ku транскрипции с LTR промотора ВИЧ-1.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ 17-14-01107-П.



**Конъюгаты биополимеров и пептидов с VEGF-связывающей активностью****Петрова А.Л.,¹ Гурьянов И.А.,¹ Коржиков-Влах В.А.,¹****Коржикова-Влах Е.Г.,¹ Тенникова Т.Б.,¹ Бхаттачарья М.,² Уртти А.²***Студентка, 2 курс магистратуры*¹*Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия*²*Отдел фармацевтических бионаук, Центр исследования лекарственных средств,
Университет Хельсинки, Хельсинки, Финляндия**E-mail: hudec2008@gmail.com*

Ангиогенез представляет собой один из фундаментальных процессов, который отвечает за формирование сосудов и является жизненно важным для развития и поддержания жизнедеятельности живых организмов. Основным регулятором ангиогенеза является фактор роста эндотелия сосудов (VEGF). При патологическом ангиогенезе нерегулируемая экспрессия данного белка приводит к ряду заболеваний, таких как артрит, псориаз и возрастная макулярная дегенерация. Для лечения патологического ангиогенеза, помимо низкомолекулярных соединений, наиболее широко используются ингибиторы эндогенного VEGF, такие как антитела к VEGF (Бевацизумаб, Ранибизумаб) и растворимые рецепторы (Афлиберсепт) [1]. Однако их небольшая стабильность по отношению к ферментативному расщеплению, быстрое выведение, необходимость частых инъекций и риск осложнений сильно ограничивают их применение в антиангиогенной терапии.

С этой точки зрения пептиды имеют ряд преимуществ, так как могут быть легко получены и модифицированы для увеличения протеолитической стабильности с одновременным сохранением биологической активности. Ранее с помощью метода фагового дисплея был идентифицирован один из наиболее многообещающих VEGF-ингибирующих пептидов **v114*** (VEPNc[CDIHVⁿLWEWEC]FERL) с K_i 60 нМ [2]. Нами был получен ряд его аналогов, содержащих в различных положениях аминокислотной последовательности некодируемую α -аминоизобутановую кислоту (Aib), способную стабилизировать спиральную конформацию пептида для увеличения аффинности к VEGF. Одновременно была увеличена стабильность аналогов по отношению к протеолитическому расщеплению в витреальной жидкости в 7-10 раз. Наибольшую VEGF-ингибирующую активность показали циклические пептиды VAibPNc[CDIHVⁿLWEWEC]FERL (**Aib2**) и KAibKKc[CDIHVⁿLWEWEC]FERL (**kv114***) с IC_{50} 10 и 6 μ M, соответственно. Однако было обнаружено быстрое выведение данных пептидов из стекловидного тела *in vivo*.

Для достижения пролонгированного действия данные анти-VEGF пептиды были конъюгированы с биосовместимыми и биodeградируемыми полимерами, в частности, с гиалуроновой кислотой и наночастицами на основе сополимеров глутаминовой кислоты и D-фенилаланина. Методом микроскопического термофореза было показано увеличение VEGF-связывающей активности конъюгированного **kv114***, по сравнению со свободным пептидом, в отличие от **Aib2**. В данной работе мы представим детали синтеза и исследования структуры пептидов и их конъюгатов, а также исследования биологической активности полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Мегагранта Правительства РФ «Биогибридные технологии для современной медицины» № 14.W03.31.0025.

Литература

1. Supuran. *Expert Opin. Ther. Pat.* **2019**, 29, 761-767
2. Haase et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7652-7655





Включение ингибитора АПФ в покрытые хитозаном кальций-фосфатные частицы как путь повышения эффективности препарата

Попова Е.В., Тихомирова В.Е., Кост О.А.

Аспирант 2 г/о

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: popova.ekaterina1995@gmail.com*

Ангиотензин-превращающий фермент (АПФ) выполняет в организме разнообразные функции, среди которых наиболее известной является регуляция кровяного давления, а именно, действие фермента направлено на повышение давления. В связи с этим ингибиторы АПФ, подавляющие активность фермента, широко распространены для лечения гипертонии и сердечно-сосудистой недостаточности. Вместе с тем в разных органах существуют локальные системы, в которых АПФ выполняет локальные функции. Одним из таких органов является глаз. Ранее было показано, что местное капельное введение растворов ингибиторов АПФ в глаз приводит к положительным эффектам при ожогах глаз, сопровождающихся воспалением и ишемией тканей, а также приводит к снижению внутриглазного давления (ВГД) у здоровых нормотензивных кроликов. В настоящей работе мы попытались усилить действие ингибитора АПФ эналаприлата по снижению ВГД путем включения его в частицы на основе фосфата кальция с дальнейшим покрытием положительно заряженным полисахаридом хитозаном для увеличения сродства частиц к поверхности глаза. Для этой цели мы выбрали два вида хитозанов, относительно хорошо растворимых в нейтральной и слабокислой среде – низкомолекулярный (около 5 кДа) хитозан и гликоль-хитозан (около 72 кДа).

Частицы, содержащие эналаприлат и покрытые 5 кДа хитозаном, характеризовались средним гидродинамическим диаметром 180 ± 30 нм с узким распределением по размерам ($PDI=0,25$) и ζ -потенциалом $+7 \pm 3$ мВ, в то время как частицы, покрытые гликоль-хитозаном, характеризовались средним гидродинамическим диаметром 260 ± 30 нм ($PDI=0,27$) и ζ -потенциалом $+16 \pm 3$ мВ. Оба типа частиц продемонстрировали высокую емкость по отношению к эналаприлату, около 70% включения. Это особенно важно, поскольку эналаприлат представляет собой низкомолекулярное соединение с мол.массой 348 Да, которое не может быть эффективно включено в частицы на основе полимеров. Показано, что из обоих видов частиц вымывается достаточно легко, что не является недостатком, поскольку в глазу ингибитор должен достигать своей мишени – АПФ. Эксперименты *in vivo* на нормотензивных кроликах показали, что при закапывании в глаз эналаприлат в составе частиц фосфата кальция, покрытых хитозаном, задерживается в слезной жидкости в два раза дольше, чем свободный эналаприлат и вызывает более значительное снижение ВГД, чем водный раствор эналаприлата той же концентрации (около 5 мм.рт.ст. против 2 мм.рт.ст.). Более того, при этом наблюдалось снижение ВГД в течение гораздо более длительного времени. Таким образом, такие системы могут быть очень эффективными для лечения заболеваний глаз, сопровождающихся высоким ВГД, включая глаукому.



**Изучение механизма действия нового антибиотика - ингибитора трансляции****Разумова Е.А.,¹ Лукьянов Д.А.²**

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: elizaveta_razumova@list.ru

В настоящее время всё большую актуальность приобретает проблема антибиотикорезистентности – устойчивости патогенных штаммов к действию антибактериальных препаратов. Поэтому поиск новых антибиотиков и изучение механизма их действия является актуальной задачей. Одна из классических мишеней антибиотиков – аппарат биосинтеза белка. Целью данной работы является изучение механизма действия нового антибиотика – потенциального ингибитора трансляции.

Ранее в нашей лаборатории в ходе скрининга с помощью репортерного штамма *E.coli* JW5503 с плазмидой pDualrep2[1] в культуральной жидкости *Actinoplanes* sp. VKM Ac-2862 был обнаружен потенциальный ингибитор трансляции – 49252, изучение механизма действия которого представлено в настоящей работе.

Предположение, что 49252 – ингибитор биосинтеза белка, было подтверждено с помощью *in vitro* трансляции, а также в *in vivo* эксперименте по встраиванию ¹⁴C-меченых аминокислот. По данным *in vivo* была определена зависимость эффективности трансляции от концентрации 49252, времени его действия, а также вычислена IC₅₀.

Одним из способов поиска мишеней антибиотика является получение устойчивых клонов. Поэтому к 49252 были отобраны резистентные штаммы на культуре *E.coli* JW5503. В результате полногеномного секвенирования устойчивых клонов была найдена мутация I199S в рибосомальном белке S4, что также подтверждает связь 49252 с трансляцией. Известно, что эта мутация является компенсаторной для стрептомицин-устойчивых штаммов[2]. Так как стрептомицин вызывает ошибки трансляции, было выдвинуто предположение, что 49252 может повышать точность рибосомы. Для исследования влияния антибиотика на точность трансляции были использованы плазмиды содержащие ген β-галактозидазы, закодированный с ошибкой в глутаминовой кислоте[3], находящейся в каталитическом центре фермента. Было показано, что 49252 не снижает точность трансляции, а устойчивые мутанты ошибаются чаще дикого типа, что косвенно подтверждает гипотезу о повышении точности рибосомы антибиотиком.

Также в сотрудничестве с коллегами был проведен масс-спектрометрический анализ влияния 49252 на протеом клетки. Показано, что под действием антибиотика содержание некоторых белков в клетке изменяется, в частности, увеличивается количество белков rsmG и tsaC, имеющих отношение к трансляции, и уменьшается содержание белков биосинтеза колановой кислоты – полисахарида капсулы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-74-10031.

Литература

1. Ilya A. Osterman, Ekaterina S. Komarova, Dmitry I. Shiryaev, Ilya A. Korniltsev, Irina M. Khven, Dmitry A. Lukyanov, Vadim N. Tashlitsky, Marina V. Serebryakova, Olga V. Efremenkova, Yan A. Ivanenkov, Alexey A. Bogdanov, Petr V. Sergiev, Olga A. Dontsova. Sorting Out Antibiotics' Mechanisms of Action: a Double Fluorescent Protein Reporter for High-Throughput Screening of Ribosome and DNA Biosynthesis Inhibitors // *Antimicrob. Ag. and Chemoth.* 2016, 60 №12, p. 7481-7489.
2. Spagnolo, Fabrizio and Dykhuizen, Daniel E. Antibiotic Resistance Increases Evolvability and Maximizes Opportunities Across Fitness Landscapes // Preprint – bioRxiv, 2019, 750729.
3. Nandini Manickam, Nabanita Nag, Aleeza Abbasi, Kishan Patel, And Philip J. Farabaugh. Studies of translational misreading *in vivo* show that the ribosome very efficiently discriminates against most potential errors // *RNA*. 2013, 1, №20, p. 9–15.





Синтез наночастиц серебра с использованием экстракта растений в качестве восстанавливающего агента

Реджепов Д., Чижикова А.И.

Аспирант, 1 год обучения

Российский университет дружбы народов, Институт биохимической технологии
и нанотехнологии, Москва, Россия

E-mail: redzhepov-d@rudn.ru

В настоящее время наночастицы (НЧ) серебра получают различными методами: физическими, химическими, биологическими. НЧ серебра обладают антимикробными свойствами и имеют широкий спектр применения в медицине и биотехнологии. Синтез НЧ серебра физико-химическими методами связан с использованием сложного оборудования, большими затратами энергии, использованием токсичных соединений, что является экономически не выгодным и экологически небезопасным. Альтернативой этим методам может служить «зеленый синтез». Например, экстракты растений, относящихся к роду *Rosa* (семейства *Rosaceae*), являются перспективными восстановителями, а благодаря наличию большого количества гидроксильных групп, белки, входящие в состав экстракта, оказывают стабилизирующее действие, препятствуя агрегации полученных НЧ. Также «зелёный» метод получения НЧ более дешевый и есть возможность получать НЧ в большом объеме, а при получении не используют токсичных соединений [1-4].

Для синтеза НЧ измельченные плоды шиповника *Rosae fructus* нагревали на водяной бане при 70°C в течение 25 минут. Дополнительно был приготовлен раствор азотнокислого серебра (AgNO_3). К 15 мл экстракта шиповника при 80°C и непрерывном перемешивании магнитной мешалкой добавляли 40 мл раствора нитрата серебра. После изменения цвета раствор охлаждали для дальнейших исследований.

Средний размер полученных НЧ составил 80-100 нм, который определяли методом динамического рассеяния света с помощью прибора NANOPHOX. Спектр поглощения полученного коллоидного раствора был измерен на спектрофотометре в УФ и видимой области от 200 нм до 800 нм. Антимикробная активность полученных наночастиц была исследована методом диффузии в агар по отношению к *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* и показала угнетение роста бактерий.

Таким образом, используя в качестве восстанавливающего агента экстракт плодов шиповника, были получены стабильные наночастицы серебра обладающие антибактериальными свойствами.

Литература

1. Кирчанов В.С. Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие / Пермский нац. исслед. политех. ун-т. – Пермь. Изд-во Перм. нац. исслед. политех. ун-та 2016- 193 с.
2. Сидорова Д.Е., Липасова В.А., Надточенко В.А., Баранчиков А.Е., Астафьев А.А., Свергуненко С.Л., Кокшарова О.А., Плюта В.А., Попова А.А., Гулин А.А., Хмель И.А. Синтез наночастиц серебра с использованием экстрактов травянистых растений и воздействие наночастиц на бактерии // Биотехнология. 2018, Т. 34, №1, С. 62-71.
3. Behravan M. et al. Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity //International journal of biological macromolecules. – 2019. – Т. 124. – С. 148-154.
4. Bangale S., Ghotekar S. Bio-fabrication of Silver nanoparticles using *Rosa Chinensis* L. extract for antibacterial activities //International Journal of Nano Dimension. – 2019. – Т. 10. – №. 2. – С. 217-224.





Моделирование взаимосвязи молекулярного состава и ингибирующей активности гидрофобных фракций гуминовых веществ по отношению к β -лактамазам

Рухович Г.Д.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: rukhovich@gmail.com

На сегодняшний день устойчивость бактерий к антибиотикам представляет глобальную угрозу [1]. Скорость создания и внедрения новых препаратов недостаточна для обеспечения контроля над популяциями патогенных микроорганизмов, и поэтому на первый план выходят понимание и купирование механизмов формирования антибиотикорезистентности [2].

Целью данного исследования была идентификация молекулярных носителей биологической активности природных продуктов - гуминовых веществ (ГВ). Сериновая β -лактамаза TEM-1 использовалась в качестве модельного бактериального фермента. Щелочные и этанольные изоляты гуминовых материалов из окисленного угля и их узкие фракции, были использованы в данной работе в качестве нелактамных ингибиторов.

Исходные данные для исследования были предоставлены Лабораторией природы гуминовых систем Химического факультета МГУ и являлись результатами характеристики фракций угольных гиматомелановых кислот с использованием широкого набора физико-химических методов анализа: масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС ИЦРПФ); кинетического анализа СЕНТА, использованного для оценки ингибирования активности гуминовых материалов.

Для каждого образца была построена диаграмма ван Кревелена, которая в последствии была разбита на 20 квадратов. Суммарная относительная интенсивность квадрата использовалась как предиктор для предсказания показателя ингибирующей активности. Были получены модели линейной множественной регрессии с $R^2 = 0.98$. Корреляционный анализ полученных предикторов был проведен для выявления наиболее биологически активных областей диаграммы; продемонстрирована прямая зависимость между ингибирующей активностью и количеством слабоокисленных ароматических компонентов в гуминовых материалах.

В результате работы предложена и верифицирована прогностическая модель «молекулярный состав - ингибирующая активность» для ГВ (рис. 1), а последующий интеллектуальный анализ данных с помощью базы ChEMBL позволил предположить химические основы наиболее активных молекул в гуминовых материалах, таких как флавоноиды и полифенолы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №20-63-47070)

Литература

1. Watkins, R. R.; Bonomo, R. A. Overview: Global and Local Impact of Antibiotic Resistance // *Infectious Disease Clinics of North America*, 2016, 313–322
2. Smith, R. A.; M'ikanatha, N. M.; Read, A. F. Antibiotic Resistance: A Primer and Call to Action // *Health Commun*, 2015, 30 (3), 309–314

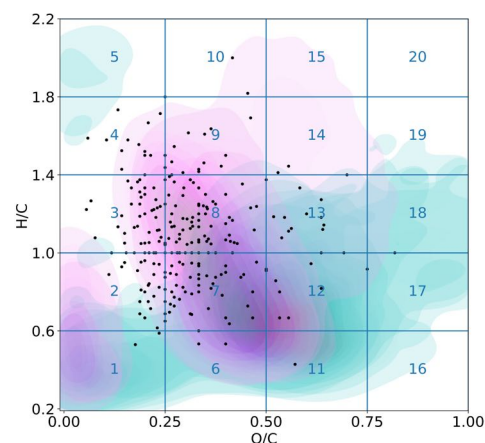


Рис. 1. Диаграмма ван Кревелена, построенная для 255-ти уникальных соединений, обладающих ингибирующей активностью в отношении β -лактамаз. Данные были получены из пересечения молекулярных формул ChEMBL и результатов МС ИЦРПФ эксперимента во фракциях угольных гиматомелановых кислот





Клонирование генов pf21 и аху20, кодирующих гипотетические новые белки пенициллинацилазного типа

Саввина О.А.,¹ Атрошенко Д.Л.,² Тишков В.И.^{1,2}

Студент, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия;

²ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия;

E-mail: olyasavvy@gmail.com

Большинство известных бактериальных ацилаз являются N-концевыми нуклеофильными гидролазами (Ntn-гидролазы) и выделены в отдельное суперсемейство ферментов, в состав которого входят пенициллинацилаза, глутарилацилаза, N-ацил-гомосеринлактон ацилаза [1]. Данные ферменты используются в промышленности как биокатализаторы для производства антибиотиков, а также играют ключевую роль в образовании биопленок патогенными штаммами микроорганизмов [2]. Несмотря на огромное число уже изученных ферментов, все еще стоит необходимость в поиске новых белков, перспективных для использования в биотехнологии. Гены многих пенициллин ацилаз, глутарил-7-АЦК ацилаз, а также ацил-гомосеринлактон ацилаз из различных микроорганизмов до сих пор не выделены и не изучены.

Целью данной работы был поиск генов новых ацилаз в бактериальных штаммах микроорганизмов, способных синтезировать различные ацилазы, которые ранее не были описаны, выделение этих генов, и клонирование в составе плазмиды pET24, обеспечивающей эффективную и стабильную экспрессию этих ферментов в клетках *E. coli*.

На первоначальном этапе работы было проведено типирование полученных микроорганизмов. В ходе биоинформатического анализа геномов *Pseudomonas sp. s211* и *Achromobacter xylosoxidans* были идентифицированы гены pf21 и аху20 соответственно, которые кодируют гипотетические белки пенициллинацилазного типа, принадлежащие к суперсемейству Ntn-гидролаз. Функции генов pf21 и аху20 и соответствующих ферментов ранее не были изучены, что делает их интересными для изучения.

В ходе работы для каждого из выбранных генов были сконструированы праймеры для проведения ПЦР с целью клонирования в вектор pET24 по сайтам рестрикции NdeI и XhoI. Затем гены pf21 и аху20 белков пенициллинацилазного типа были клонированы в вектор pET24 с помощью рестрикции, лигирования и трансформации в *E. coli* Dh5 α . На заключительном этапе исследования провели ПЦР-скрининг полученных колоний, выделение плазмид, содержащих гены ферментов пенициллинацилазного типа, секвенирование и сравнительный анализ полученных последовательностей.

Литература

1. M. Bokhovea, P. N. Jimenezb, W. J. Quaxb, and B. W. Dijkstra. The quorum-quenching N-acyl homoserine lactone acylase PvdQ is an Ntn-hydrolase with an unusual substrate-binding pocket // PNAS. 2010, V.107, N2, p. 686–691.
2. J. Vogel, Wim J. Quax. Enzymatic Quorum Quenching in Biofilms // Quorum Sensing, Molecular Mechanism and Biotechnological Application, Academic Press. 2019, p. 173-193.





**Роль остатков Cys в функционировании белка MutL
из системы репарации «мисматчей» *Neisseria gonorrhoeae***

Савицкая В.Ю.,¹ Монахова М.В.²

Студентка, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского,

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

E-mail: svk1896@mail.ru

В результате «ошибок» ДНК-полимеразы в ходе процесса репликации возникают повреждения ДНК, за исправление которых отвечает система репарации некомплементарных пар нуклеотидов или «мисматчей» (MMR). Внесение одноцепочечного разрыва в дочернюю цепь ДНК, содержащую некомплементарную пару, осуществляет белок MutL – один из ключевых ферментов системы, механизм действия которого практически не изучен [1]. Объектом данного исследования является белок MutL из бактерии *Neisseria gonorrhoeae* (ngMutL), которая является патогеном человека. В настоящее время перспективные подходы к исследованию механизмов функционирования белков и их комплексов с молекулярными партнерами (другими белками или нуклеиновыми кислотами) основаны на методах флуоресцентного резонансного переноса энергии и флуоресцентной микроскопии одиночных молекул. Привлекательной мишенью для введения флуорофоров в молекулу белка являются остатки Cys. С другой стороны, они важны для поддержания структуры белков и присутствуют в их активных центрах.

ngMutL содержит 5 остатков Cys. С604 и С635 являются высококонсервативными для белков MutL с эндонуклеазной функцией, локализованы в С-концевом домене, необходимом для катализа гидролиза ДНК. Нами впервые выделена мутантная форма ngMutL - ngMutL^{cf}, в которой все 5 остатков Cys заменены на другие аминокислоты. Методом кругового дихроизма показано, что такие замены не влияют на вторичную структуру белка. ngMutL^{cf} потенциально может быть основой для создания мутантных вариантов этого белка с единственным остатком цистеина в заданном положении полипептидной цепи, необходимых для дальнейших исследований с использованием указанных выше подходов. Целью работы являлась детальная сравнительная характеристика основных функций белка дикого типа (ngMutL^{wt}) и его бесцистеинового варианта (ngMutL^{cf}).

Установлено, что сродство ngMutL^{cf} к АТФ сопоставимо с ngMutL^{wt}, но скорость гидролиза АТФ мутантной формой белка на 20% ниже. ngMutL^{cf} вносит одноцепочечный разрыв в плазмидную ДНК за 60 мин при 37°C с той же эффективностью, что и белок дикого типа. Вместе с тем, замена аминокислотных остатков Cys приводит к отложенной по времени (от 5 до 10 мин) активации эндонуклеазной активности белка. Показано, что в присутствии Zn²⁺ ингибируется гидролиз плазмидной ДНК белками ngMutL^{wt} и ngMutL^{cf}. Однако, этот эффект менее выражен в случае бесцистеиновой формы белка, что может быть связано с тем, что остатки Ser, на которые заменены два консервативных остатка Cys С-концевого домена MutL, ответственного за эндонуклеазную функцию, менее эффективно координируют ионы Zn²⁺. Впервые обнаружено, что остатки Cys белка MutL необходимы для его взаимодействия с фактором процессивности – β-субъединицей ДНК-полимеразы III при гидролизе линейного субстрата. Таким образом, ngMutL^{cf} сохраняет АТФазную и эндонуклеазную активности, однако обнаруженные особенности в функционировании этого белка могут влиять на реализацию последующих этапов MMR *in vivo*.

Литература

1. Ban C., Junop M., Yang W. Transformation of MutL by ATP binding and hydrolysis: a switch in DNA mismatch repair. // Cell. 1999. V. 97. No. 1. P. 85-97.





**Исследование влияния левофлоксацина и моксифлоксацина
на структуру и фазовый переход липидного бислоя**
Сафронова А.С., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.

Студент, 4 курс специалитета

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

E-mail: milarika09@mail.ru

Для терапии широкого спектра инфекционных заболеваний используются антибактериальные препараты фторхинолонового (ФХ) ряда. Это лекарства, обладающие высокой активностью и широким спектром действия. Одной из проблем, связанных с использованием антибактериальных препаратов, является возрастающая резистентность бактерий из-за недостатка контроля использования лекарств. Однако недавние исследования показали, что к ФХ резистентность вырабатывается медленно и эти препараты являются эффективными в лечении различных инфекций.

Системы доставки в текущей работе были созданы на основе липосомальных систем из дипальматоилфосфатидилхолина (ДПФХ), кардиолипина (КЛ) и холестерина (ХС). ДПФХ, КЛ и ХС - липиды, широко распространенные в реальных биомембранах, не вызывают агрессивной реакции организма. Для разработки стабилизированных липосомальных систем был использован гликоль-хитозан (ГХ), образующий комплексы на поверхности липидного бислоя с анионными группами [2]. Их устойчивость зависит от pH среды, что влияет на высвобождение инкапсулированных лекарств. Биополимер ГХ также не вызывает отторжения и является биоразлагаемым, позволяет регулировать жесткость и стабильность липосом для систем доставки за счет изменения концентрации и условий проведения комплексообразования. В качестве изучаемых антибактериальных препаратов были взяты моксифлоксацин (МФ) - ФХ четвертого поколения и левофлоксацин (ЛФ) - ФХ третьего поколения, структурно различающиеся гидрофобно-гидрофильными заместителями. Эти отличия наряду с разными параметрами ионизации позволяют предполагать, что влияние антибактериальных препаратов на липидный бислой не одинаково. Гетероцикл МФ может протонироваться и приводить к взаимодействию с анионными липосомами, влияя на состояние липидного бислоя. Для левофлоксацина взаимодействие с липосомами не до конца изучено.

Исследована степень включения антибактериального препарата во внутреннюю полость липосом в зависимости от липидного состава. Степень пассивной загрузки ЛФ составила около $53 \pm 5\%$ независимо от образцов. В случае МФ - $66 \pm 5\%$ для 100% ДПФХ и $71 \pm 5\%$ для ДПФХ/КЛ 80/20%. Целью настоящей работы является исследование процессов высвобождения левофлоксацина из липосом состава ДПФХ 100%, ДПФХ/КЛ 80/20% и ДПФХ с 10-20% ХС в сравнении с липосомальными препаратами моксифлоксацина.

Изучение концентрации ЛФ во внешнем растворе с течением времени проводилось методом УФ-спектроскопии. Основная полоса поглощения ЛФ - 286-287 нм, съемка проводилась в типичном для ФХ диапазоне - от 220 до 340 нм.

Более полное понимание механизма высвобождения ЛФ из липосом разного состава может оптимизировать выбор липосомальных систем доставки с заданными параметрами с целью контроля высвобождения инкапсулированного вещества.

Литература

1. Дейген И. М., Кудряшова Е. В. Влияние хитозан-гликоля на структурно-функциональные свойства анионных липосом // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2016. – Т. 57. – №. 3.





Предстаационарный кинетический анализ взаимодействия AP-эндонуклеазы Nfo с поврежденной ДНК

Сенчулова С.И.

Студентка, 2 курс магистратуры

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

E-mail: s.senchurova@g.nsu.ru

Апуриновые/апириимидиновые (AP) сайты являются одними из наиболее часто встречающихся повреждений и способны блокировать репликацию и вызывать мутации. AP-сайты образуются в последствии гидролиза *N*-гликозидной связи как при спонтанной апуринизации, так и при действии монофункциональных ДНК-гликозилаз. AP-сайты являются интермедиатами в эксцизионной репарации оснований (BER) и узнаются AP-эндонуклеазами, которые гидролизуют фосфодиэфирную связь с образованием 2'-дезоксирибозо-5'-фосфата и 3'-гидроксильной группы. В клетках *E. coli* присутствуют две AP-эндонуклеазы, принадлежащие к разным структурным семействам – Xth и Nfo. Nfo это минорная AP-эндонуклеаза *E. coli*, обладающая, помимо основной AP-эндонуклеазной активности, 3'-фосфатазной и 3'-5' экзонуклеазной активностями. Кроме того, Nfo способен узнавать некоторые поврежденные азотистые основания и инициировать инцизионную репарацию нуклеотидов (NIR). Согласно рентгеноструктурным данным, в ходе гидролиза фосфодиэфирной связи помимо выворачивания AP-сайта из ДНК-субстрата, также происходит частичное выворачивание нуклеотида, расположенного напротив AP-сайта, которое, по-видимому, стабилизирует изгиб ДНК. Исходя из кинетических параметров, полученных в стационарном режиме, следует, что скорость процесса зависит от природы данного нуклеотида.

В данной работе был проведен кинетический анализ взаимодействия Nfo с ДНК-субстратами, содержащими в качестве повреждений синтетический аналог AP-сайта 2-гидроксиметил-3-гидрокси тетрагидрофуран (F-сайт) или α -аномер аденозина (α A). Для этого был использован метод «остановленного потока», основанный на быстром смешении растворов фермента и субстрата с последующей непрерывной регистрацией флуоресценции. В настоящей работе мы наблюдали за конформационными изменениями фермента за счет изменения интенсивности флуоресценции остатков триптофана. Процесс изгиба ДНК-субстратов и каталитические стадии также были зарегистрированы за счет изменения FRET-сигнала. В качестве модельных субстратов использовались 12-звенные ДНК-дуплексы, содержащие F-сайт с различными нуклеотидами напротив него (A, C, G, T), а также 17-звенные ДНК-дуплексы, содержащие F-сайт и α A, а также 6-карбоксивфлуоресцеин (FAM) и тушитель BHQ1, формирующие FRET-систему. Методом «остановленного потока» были получены концентрационные серии кинетических кривых, характеризующих связывание фермента с субстратом, образование каталитически компетентного комплекса, каталитическую стадию и стадию диссоциации фермента с продуктом. Полученные данные позволили установить механизм взаимодействия Nfo с поврежденными ДНК-субстратами и рассчитать скорости соответствующих стадий. Было показано, что фермент и ДНК претерпевают согласованные конформационные перестройки в процессе образования фермент-субстратного комплекса.





**Моделирование кислородного канала оксидазы D-аминокислот
из дрожжей *Trigonopsis variabilis* и ее мутантных форм**

Сергеев Е.П.,¹ Апрошенко Д.Л.,^{1,2} Тишков В. И.^{1,2,3}

Студент 3-го курса специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

³ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия

E-mail: egor.sergeev@chemistry.msu.ru

Оксидаза D-аминокислот (DAAO, КФ 1.4.3.3) – это FAD-зависимый фермент, катализирующий окисление D-аминокислот кислородом в соответствующие α -кетокислоты с выделением пероксида водорода и иона аммония. В нашей лаборатории ведется изучение DAAO из дрожжей *Trigonopsis variabilis* (TvDAAO). Для практического применения необходимо производить оптимизацию свойств фермента дикого типа под цели и задачи конкретного процесса. Одним из субстратов TvDAAO является кислород, поэтому моделирование взаимодействия TvDAAO с кислородом необходимо для понимания механизма действия фермента и дальнейших экспериментов по рациональному дизайну.

Моделирование взаимодействий лиганд-белок с помощью методов молекулярной динамики сегодня - актуальная задача. Одним из способов исследования связывания молекул малых размеров, таких как кислород или оксид азота II, является Implicit ligand sampling (ILS) [1]. Данный метод основан на пренебрежении изменением конформации белка под воздействием лиганда в силу малых размеров последнего. ILS рассчитывается энергия связывания молекулы в конкретном месте белка. Работа [2] показывает, что это можно использовать для рационального дизайна кислородзависимых ферментов.

В данной работе были подобраны условия проведения молекулярной динамики, подходящие для расчета энергии связывания кислорода методом ILS. На основании структуры TvDAAO, ранее полученной в лаборатории, был произведен анализ каталитических свойств экспрессированных мутантных форм фермента с заменами в области кислородного канала.

Литература

1. Cohen, J., Arkhipov, A., Braun, R. and Schulten, K. Imaging the Migration Pathways for O₂, CO, NO, and Xe Inside Myoglobin // Biophysical Journal. 2006, №91(5). p. 1844-1857.
2. Johnson, B.J., Cohen, J., Welford, R.W., Pearson, A.R., Schulten, K., Klinman, J.P., Wilmot, C.M. Exploring molecular oxygen pathways in *Hansenula polymorpha* copper-containing amine oxidase // Journal of Biological Chemistry. 2007, №282(24). p. 17767-17776





Изучение взаимодействия клеточного белка NONO с интегразой ВИЧ-1

Силкина М.О.

Студентка, 4 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mariasilkina1998@mail.ru

ВИЧ-инфекция, одна из самых масштабных эпидемий конца XX – начала XXI века, вызывается вирусом иммунодефицита человека первого типа (ВИЧ-1), который поражает иммунную систему организма. В настоящее время для лечения ВИЧ-инфицированных пациентов используется терапия, направленная на подавление вирусных ферментов, однако, высокая изменчивость вируса, приводящая к появлению лекарственно-устойчивых штаммов, обуславливает необходимость поиска новых ингибиторов ВИЧ-1. Перспективным направлением является поиск ингибиторов взаимодействия вирусных ферментов с клеточными белками-партнерами, необходимыми для размножения вируса. Поскольку клеточные белки не обладают такой высокой изменчивостью, ингибирование подобных взаимодействий в перспективе исключало бы развитие резистентности к ингибиторам.

Стадия интеграции вирусной ДНК в клеточную – одна из ключевых в репликативном цикле ВИЧ-1, поэтому катализирующий её вирусный фермент – интеграза (ИН) считается одной из самых привлекательных мишеней для создания ингибиторов ВИЧ-1. ИН связывается с концами вирусной ДНК и отщепляет с 3'-конца каждой из цепей динуклеотид GT [1] (реакция 3'-процессинга), после чего катализирует встраивание процессированной вирусной ДНК в клеточную (перенос цепи). Предполагается, что одним из партнеров ИН является белок SFPQ, который участвует во многих клеточных процессах, например, в сплайсинге, репарации ДНК и других. SFPQ может связываться с ИН и влиять на её активность [2]. Известно, что партнером SFPQ в клетке является структурно гомологичный ему белок NONO. Целью настоящей работы было изучение участия NONO во взаимодействии с ИН.

Для получения рекомбинантного белка NONO были подобраны условия его экспрессии в *E.coli* и очистки с помощью аффинной хроматографии. Был проведен эксперимент по осаждению ИН и NONO на аффинной смоле, результаты которого визуализировали с помощью метода вестерн-блот. Показано, что NONO, в отличие от SFPQ, не связывается с ИН. Изучение влияния белка NONO на каталитическую активность интегразы ВИЧ-1 проводили с использованием 21-звенного ДНК-дуплекса, представляющего собой концевую последовательность вирусной ДНК. За эффективностью реакции 3'-процессинга следили по появлению 19-звенного продукта реакции, а за эффективностью реакции встраивания - по появлению более длинных продуктов. Продукты реакции анализировали при помощи гель-электрофореза в полиакриламидном геле в денатурирующих условиях. Обнаружено, что NONO не влияет на протекание реакций, катализируемых ИН. Было проведено парное выравнивание аминокислотных последовательностей белков SFPQ и NONO, а также наложение их третичных структур. В соответствии с результатами, было высказано предположение, о том, какие именно домены и участки в SFPQ ответственны за связывание с ИН.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-04-00-437.

Литература

1. Brin E., Yi J., Skalka A.M., Leis J. J. Modeling the Late Steps in HIV-1 Retroviral Integrase-catalyzed DNA Integration // *Biol Chem.*, 2000. 275(50):39287-39295.
2. Yadav P., Sur S., Desai D., Kulkarni S., Sharma V., Tandon V. Interaction of HIV-1 integrase with polypyrimidine tract binding protein and associated splicing factor (PSF) and its impact on HIV-1 replication. // *Retrovirology*. 2019. V. 16. P. 12-30.





**Влияние физико-химических свойств β -циклодекстрина
на антибактериальную активность моксифлоксацина
в соответствии с особенностями морфологии поверхности клеток *E.coli***

Скuredина А.А.,¹ Тычинина А.С.,¹ Ле-Дейген И.М.,¹ Голышев С.А.,^{1,2}

Белогурова Н.Г.,¹ Кудряшова Е.В.¹

Аспирант, 3 год обучения

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*НИИ физико-химической биологии имени А.Н.Белозерского*

E-mail: skuredinanna@gmail.com

На сегодняшний день актуальной задачей нанобиотехнологии и биомедицины является установление корреляции между физико-химическими свойствами лекарственных форм и их антибактериальной активностью. Данные исследования открывают широкие перспективы для предсказания поведения препарата *in vitro* на основе его параметров (размеров, структуры, заряда и др.), а также возможности применения против штаммов возбудителя с особыми признаками, например, особенностями морфологии поверхности.

Сульфобутиловый эфир β -циклодекстрина (СБЭ- β -ЦД) является перспективным биосовместимым носителем лекарственных препаратов, поскольку образует относительно прочные нековалентные комплексы ($K_{дис} \sim 10^4$ М) с большим количеством лекарственных молекул [1]. Ранее нами были получены полимеры на основе СБЭ- β -ЦД и 1,6-гексаметилендиизоцианата в качестве сшивающего агента, которые обладают выраженным отрицательным ζ -потенциалом (~ -18 мВ) и образуют частицы со средним гидродинамическим радиусом 100-200 нм [2].

В работе исследована антибактериальная активность комплексов лекарственного препарата моксифлоксацина (МФ) с СБЭ- β -ЦД и полимером на основе СБЭ- β -ЦД в течение 7 дней *in vitro* на двух штаммах *E.coli* МН1 и JM109. Данные штаммы различаются морфологией поверхности: для штамма JM109 характерно наличие фимбрий. Для обоих штаммов установлено, что МФ демонстрирует выраженное антибактериальное действие в течение 1-4 дней, далее наблюдается рост бактериальной культуры, что может быть связано с биодеградацией лекарственных молекул. Образование комплексов МФ-СБЭ- β -ЦД способствует усилению антибактериальной активности МФ в 1,2-1,4 раза на 1-4 день, однако на 7 день активность комплекса сравнима с действием МФ, т.е. пролонгированность действия не наблюдается.

В случае комплекса МФ с полимером для штамма JM109 наблюдается выраженное усиление антибактериального действия до 12 раз в течение 1-5 дней. На 7 день эксперимента лекарственная форма действует в 3 раза более эффективно, чем МФ. Для штамма МН1 действие МФ-полимер сравнимо с действием МФ в течение 7 дней. Поскольку не была обнаружена разница в ультратонкой структуре клеток обоих штаммов в присутствии МФ и МФ-полимер, то по-видимому, различие в усилении антибактериального действия обусловлено адсорбцией частиц на поверхности клеток. Наличие фимбрий у клеток штамма JM109 может обуславливать усиление адсорбции частиц с отрицательным ζ -потенциалом за счет преодоления электростатических сил отталкивания, что впоследствии может привести к созданию высокой локальной концентрации МФ и выраженной гибели патогенных микроорганизмов.

Литература

1. Xu J. et al. Inclusion complex of nateglinide with sulfobutyl ether β -cyclodextrin: Preparation, characterization and water solubility // *J. Mol. Struct.*, 2017. Vol. 1141. P. 328–334.
2. Skuredina A.A., Le-Deygen I.M., Kudryashova E. V. The Effect of Molecular Architecture of Sulfobutyl Ether β -Cyclodextrin Nanoparticles on Physicochemical Properties of Complexes with Moxifloxacin // *Colloid J.* 2018. Vol. 80, № 3. P. 312–319.





Изучение ингибиторного действия 7-метилгуанина на активность поли(АДФ-рибоза)-полимераз в кардиомиобластах крысы Н9с2
Смирновская М.С.,¹ Пушкарев С.В.,² Щербакова Т.А.,³ Шрам С.И.,⁴ Нилов Д.К.³

Студент, 4 курс специалитета

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия*

³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

Научно-исследовательский институт физико-химической биологии имени А.Н.Белозерского

⁴*Институт молекулярной генетики Национального исследовательского центра*

«Курчатовский институт», Москва, Россия

E-mail: naturalhorsemanship19@gmail.com

Белки семейства поли(АДФ-рибоза)-полимераз (ПАРП) активно вовлечены в различные пути репарации повреждений ДНК. В опухолевых клетках ПАРП обеспечивает определенный уровень резистентности клетки к действию химиотерапевтических агентов. В тоже время в терминально дифференцированных соматических клетках ПАРП может выступать в качестве медиатора процессов, ведущих к клеточной гибели в условиях воспаления, ишемии/реперфузии, лекарственной токсичности. В связи с этим ПАРП рассматривается как важная мишень в терапии онкологических, сердечно-сосудистых, воспалительных и других заболеваний.

Разработанные в настоящее время синтетические ингибиторы ПАРП, несмотря на свою высокую эффективность, демонстрируют выраженные негативные побочные эффекты. Поэтому в настоящее время особенно актуален поиск более безопасных ингибиторов ПАРП, в частности, среди природных соединений. Одним из таких перспективных ингибиторов является 7-метилгуанин (7-МГ) [1]. Способность данного соединения конкурентно ингибировать ПАРП была продемонстрирована методами моделирования и структурного анализа, а также в экспериментах с рекомбинантным белком ПАРП-1 человека. Задачей представленной работы было изучение ПАРП-ингибиторных свойств 7-МГ непосредственно в культивируемых клетках.

Исследования проводили на культурах кардиомиобластов крысы Н9с2. Активность ПАРП оценивали по накоплению поли(АДФ-рибозы) (ПАР) после кратковременной обработки клеток 1 мМ Н₂О₂, приводящей к массивному повреждению ДНК и активации всего клеточного пула ПАРП. Содержание ПАР оценивали после фиксации клеток и иммунофлуоресцентного окрашивания методами флуоресцентной микроскопии и флуорометрии. Проведенные исследования показали, что: 1) прединкубация клеток в присутствии 300 мкМ 7-МГ, приводит к снижению уровня стимулированной активности ПАРП в среднем на 55%; 2) равновесная концентрация 7-МГ в клетке устанавливается не позднее, чем через 30 мин после внесения его в среду; 3) ингибирование ПАРП носит обратимый характер, уже через 10 минут после удаления 7-МГ из среды активность ПАРП в клетке полностью восстанавливается. Оценка влияния 7-МГ на жизнеспособность дифференцированных в миоциты клеток Н9с2 показала, что 120-часовая инкубация клеток Н9с2 в среде с 300 мкМ 7-МГ не приводит к снижению плотности клеточной культуры и накоплению в культуре мертвых клеток.

Проведенное исследование показало, что 7-МГ достаточно легко проникает в клетку, обратимо связывается ПАРП, вызывая его дозозависимое ингибирование и не проявляя при этом заметного цитотоксического действия даже при длительной аппликации. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-08-01161 А).

Литература

1. Nilov D., Maluchenko N., Kurgina T., Pushkarev S., Lys A., Kutuzov M., Gerasimova N., Feofanov A., Švedas V., Lavrik O., Studitsky V.M. Molecular mechanisms of PARP-1 inhibitor 7-methylguanine. // Int. J. Mol. Sci. 2020, V. 21 (6), p. 2159.



**Синтез концевых фрагментов липополисахаридов бактерии*****Klebsiella pneumoniae* субсеротипа O3b****Соловьев А.С.,^{1,2} Крылов В.Б.,² Нифантьев Н.Э.²**

Студент, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

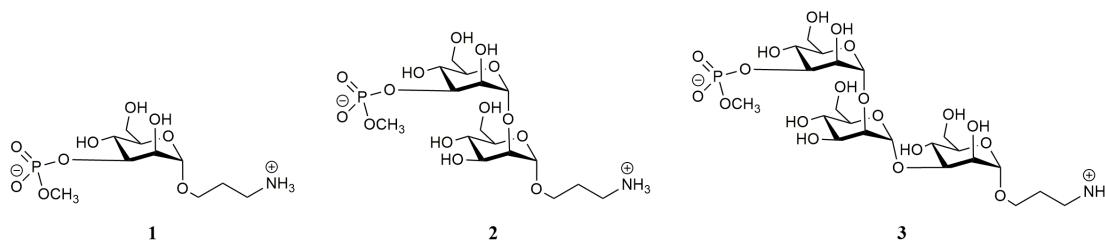
E-mail: a_solovey97@mail.ru

Klebsiella pneumoniae — грамотрицательная бактерия, в последние годы вызывающая всё большие опасения в связи с распространением штаммов, резистентных к различным классам антибиотиков, в том числе к карбапенемам. Хотя эта бактерия встречается в микробиоме здорового человека, она способна вызывать тяжёлые инфекции с высокими рисками смертности и длительной госпитализации, в особенности у людей с иммунодефицитом.

Основным компонентом внешней мембраны грамотрицательных бактерий являются липополисахариды, которые могут выступать в качестве антигенов, распознаваемых иммунной системой. Их структура, наряду со структурой капсульных полисахаридов, определяет серотип бактериального штамма. Капсульным полисахаридам *K. pneumoniae* присуща высокая вариативность, в то время как липополисахариды большинства изолятов можно отнести к одному из малого числа серотипов. Третьим по распространённости (9% изолятов) является серотип O3 [1], структура углеводного антигена которого представляет собой линейный маннополисахарид, сочленённый $\alpha(1\rightarrow2)$ и $\alpha(1\rightarrow3)$ гликозидными связями и содержащий метилфосфатную группу в третьем положении терминального остатка маннозы. Для данного серотипа недавно были обнаружены два субсеротипа O3a и O3b, отличающиеся числом остатков маннозы в повторяющемся звене [2].

Одним из перспективных методов профилактики бактериальных инфекций являются конъюгированные углеводные вакцины. Хотя нужный антиген можно выделить из бактериальной культуры, синтетический способ получения углеводных гаптенных имеет ряд преимуществ, среди которых возможность выделения индивидуального соединения с заранее заданной структурой, лучшая воспроизводимость и отсутствие бактериальных контаминантов.

В данной работе были синтезированы моно-, ди- и трисахарид, отвечающие концевому звену липополисахарида *K. pneumoniae* субсеротипа O3b. Структура полученных соединений охарактеризована методами ЯМР (^1H , ^{13}C , COSY и HSQC) и масс-спектрометрии. Данные вещества могут быть использованы для создания ИФА-диагностикомов и иммуногенных конъюгатов с белками-носителями.

**Литература**

1. Pennini M.E. et al. Immune stealth-driven O2 serotype prevalence and potential for therapeutic antibodies against multidrug resistant *Klebsiella pneumoniae* // Nature Communications, 2017, №8(1991).
2. Guachalla L.M. et al. Discovery of monoclonal antibodies cross-reactive to novel subserotypes of *K. pneumoniae* O3 // Scientific Reports, 2017, №7(6635).





Определение влияния изотопного состава воды на токсичность фторхинолонов (на примере левофлоксацина)

Татарина А.Л., Казымова И.В.

Студент, 4 курс специалитета

Российский университет дружбы народов, медицинский факультет, Москва, Россия

E-mail: Alk.tatarinova@yandex.ru

Введение. В фармации известен факт достоверного снижения токсичности динатриевой соли этилендиаминтетраацетата, используемой в качестве лекарственного средства и вспомогательного вещества, с применением воды, обедненной по дейтерию (Water, deuterium depleted, DDW) [1]. Однако ранее не сообщалось о возможном влиянии DDW на токсические характеристики фторхинолонов, один из представителей которых – левофлоксацин – в настоящее время рассматривается в качестве ингибитора протеазы SARS-CoV-2, подавляющего репликацию вирусных частиц [2].

Цель работы. Изучить биологическую активность/токсичность левофлоксацина в растворах с разным содержанием дейтерия с использованием чувствительного клеточного биосенсора (метод *Spirotox*).

Материалы и методы. Серия последовательных разведений левофлоксацина гемигидрата (капли глазные Офтаквикс® 0.5% - 5 мл); вода очищенная (140-150 ppm); вода, обеднённая по дейтерию (≤ 1 ppm, ALDRICH Sigma Chemistry); тест-культура *Spirostomum ambiguum*; термостат Lauda Alpha A6 ($t=24^\circ\text{C}$); бинокуляр MPC-10; 5-луночный планшет. Время жизни инфузорий регистрировалось с момента инкубации до гибели клетки и рассчитывалось как среднее трёх измерений.

Результаты и обсуждение. Были построены зависимости «время жизни *S. ambiguum* – рС», методом касательных определена концентрация С (toxicity), ммоль/л, при которой наблюдается изменение характера действия ксенобиотика на клеточный биосенсор. Полученные значения составили $C_{\text{tox}}=1,32$ ммоль/л и $C_{\text{tox}}=4,17$ ммоль/л для разведений на воде очищенной и DDW соответственно. В работе была использована кинетическая схема взаимодействия лиганд-индуцируемой гибели *S. ambiguum* [3]:

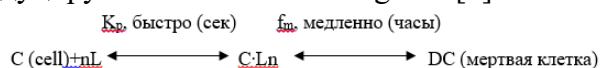


Рис. 1. Кинетическая схема лигандо-индуцируемой гибели *S. ambiguum*, где K_p константа скорости образования промежуточного комплекса; f_m – константа скорости перехода в состояние DC.

Привлечение модели ферментативной кинетики Михаэлиса-Ментен позволяет построить графики зависимости « $t_L - 1/L^n$ », по которым, в частности, в ходе экстраполяции к $x=0$ может быть определена K_p . Полученные значения K_p составили: $3,56 \cdot 10^{-3}$ моль/л для растворов на воде очищенной и $1,80 \cdot 10^{-6}$ моль/л для растворов на DDW.

Выводы. Получены статистически значимые результаты снижения токсичности левофлоксацина гемигидрата при использовании DDW в качестве растворителя, что выражается заметным изменением C_{tox} и K_p .

Литература

1. О.В. Титорович, О.Ю. Зрелов, Т.В. Плетенева, А.В. Сыроешкин, Т.Н. Бурдейная Биологическая активность фармацевтических и вспомогательных субстанций в водах разного изотопного состава // Medical & pharmaceutical journal «Pulse». 2015, №17(2). p. 91-93.
2. Touret F., Gilles M., Barral K., Nougairède A., van Helden J., Decroly E., de Lamballerie X., Coutard B. In vitro screening of a FDA approved chemical library reveals potential inhibitors of SARS-CoV-2 replication // Scientific Reports. 2020, №10(1). p. 8.
3. Сыроешкин А.В., Суздалева О.В., Кискина Л.П., Долгополова В.А., Быканова С.Н., Плетенева Т. В. Кинетическое описание взаимодействия клетки с низкомолекулярными лигандами // Вестник РУДН. 2001, № 3. p. 25-32.





Синтез и цитотоксический профиль ряда N-гидроксиданамидов – потенциальных ингибиторов HDAC

Третьяков Б.А.,^{1,2} Филатова Н.В.,² Гадомский С.Я.,² Терентьев А.А.²

Студент, 5 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: tretyakovba1@gmail.com

Гистондеацетилазы (HDAC) являются перспективными мишенями для терапии онкологических заболеваний. Класс веществ, относящихся к ингибиторам HDAC, может проявлять активность против различных видов опухолей, артрита, диабета, эпилепсии, нейродегенеративных заболеваний, ВИЧ-инфекции, заболеваний сердца [1]. Такое разнообразие терапевтического действия связано с многочисленными изоформами HDAC [2]. Пан-HDAC ингибиторы действуют неселективно. Их применение ограничено высокой токсичностью и тяжелыми побочными эффектами [3]. Поэтому синтез селективных ингибиторов HDAC представляет собой актуальную проблему в разработке лекарственных препаратов.

Задачи данной работы включают синтез соединений в соответствии с фармакофорной моделью ингибиторов HDAC [4], изучение ингибирующей активности полученных соединений, исследование их цитотоксического профиля на линейке клеточных культур опухолевого и неопухолевого происхождения.

Исследование общей и изоформоспецифичной ингибирующей активности проводилось с помощью наборов Fluorogenic HDAC Assay Kit (Bioscience, США). Цитотоксическое действие новых соединений исследовали с помощью МТТ-теста на опухолевых (Hs578T, MCF-7, PA-1, PANC-1, A-172, A431, BT-20, BT-474, Caco-2, HeLa, HepG2) и нормальных (Vero) клетках.

HDAC-ингибирующая активность синтезированных соединений была исследована на HDAC 1, 3, 6 и 8. Ряд веществ показал избирательную ингибирующую активность по отношению к HDAC3.

Все соединения являются малотоксичным. Клетки PA-1, HeLa и HepG2 на основании данных по цитотоксичности обладают большей чувствительностью к действию синтезированных соединений.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-03-00950а.

Литература

1. Bradley, E.W., Carpio, L.R., van Wijnen, A.J., McGee-Lawrence, M.E., Westendorf, J.J. Histone Deacetylases in Bone Development and Skeletal Disorders // *Physiological Reviews*. 2015, № 95(4). p. 1359–1381.
2. Seto, E., Yoshida, M. Erasers of Histone Acetylation: The Histone Deacetylase Enzymes // *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*. 2014, № 6(4). a018713.
3. Luo, Y., Li, H. Structure-Based Inhibitor Discovery of Class I Histone Deacetylases (HDACs) // *International Journal of Molecular Sciences*. 2020, № 21(22). 8828.
4. Sodji, Q.H., Kornacki, J.R., McDonald, J.F., Mrksich, M., Oyelere, A.K. Design and structure activity relationship of tumor-homing histone deacetylase inhibitors conjugated to folic and pteric acids // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2015, № 96. p. 340–359.



**6S-1 РНК – регулятор транскрипции гена *srfAA* в клетках *Bacillus subtilis*****Трефилов В.С.,¹ Елкина Д.А.²**

Студент, 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
НИИ ФХБ имени А.Н. Белозерского, Москва, РоссияE-mail: trefilov.vadik@gmail.com

6S РНК – малая некодирующая РНК, присутствие которой предсказано в более чем 1600 различных бактериях. 6S РНК играет роль глобального регулятора транскрипции за счет своей консервативной вторичной структуры, напоминающей ДНК в открытом комплексе с РНК-полимеразой. Показана уникальная способность 6S РНК служить матрицей для синтеза коротких РНК-продуктов (пРНК) длиной до 24 н.о. [1]. В клетках *Bacillus subtilis* закодированы две 6S РНК: 6S-1 и 6S-2. Наиболее активно транскрибируемым продуктом в случае 6S-1 РНК (которая была объектом наших исследований) является 14-звенная пРНК [2].

Мы предположили, что пРНК могут взаимодействовать с комплементарными им последовательностями мРНК, выступая в роли антисенсовых РНК. Для проверки нашей гипотезы с помощью биоинформатического анализа были выбраны 8 наиболее вероятных генов-кандидатов в *B. subtilis*, в которых содержится от 2 до 8 возможных участков гибридизации с пРНК^{6S-1}: *srfAA*, *ppsB*, *nadD*, *pstBA*, *pabC*, *holB*, *gidA*, *pbpB*. Для оценки влияния пРНК на стабильность мРНК выбранных генов методом ОТ-кПЦР были определены относительные количества мРНК в клетках дикого типа и в клетках с нокаутом гена 6S-1 РНК ($\Delta bsrA$, ΔA), в которых, следовательно, также отсутствовала пРНК^{6S-1}. Показано, что в поздней стационарной фазе нокаут гена 6S-1 РНК достоверно приводит к повышению количества мРНК генов *gidA*, *pabC*, *holB* и *srfAA* в 3-5 раз. Также была смоделирована стадия выхода из стационарной фазы роста клеток (outgrowth). При анализе уровня транскрипции в отобранных из этой фазы клетках наибольшая разница в количестве мРНК наблюдалась для гена *srfAA* (в 1,5 раза). В контрольном эксперименте использовали 2 штамма: ΔAB (одновременный нокаут генов 6S-1 и 6S-2 РНК) и ΔAB с внесенным геном 6S РНК *E. coli* (S), то есть штамм, в котором имелась 6S РНК с нуклеотидной последовательностью, отличной от 6S-1 РНК. Разница в количествах мРНК генов *gidA*, *pabC*, *holB* и *srfAA* между диким типом и штаммами ΔA , ΔAB и $\Delta AB+S$ практически одинакова, что свидетельствует в пользу нашей гипотезы о возможной антисенсовой роли пРНК^{6S-1}.

Таким образом, впервые в клетках *B. subtilis* обнаружен ген, транскрипция которого регулируется 6S-1 РНК и/или пРНК в стационарной фазе роста клеток и на выходе из нее – *srfAA*. Ген *srfAA* кодирует субъединицу сурфактин-синтетазы, участвующей в биосинтезе пептидного антибиотика сурфактина, обладающего антибактериальными, противовирусными и противогрибковыми свойствами. Полученный результат может стать основой для создания новых штаммов-суперпродуцентов сурфактина.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-04-00791.

Литература

1. Wassarman K. M., Saecker R. M. Synthesis-mediated release of a small RNA inhibitor of RNA polymerase // *Science*. 2006. V. 314. N5805. P. 1601-1603.
2. Burenina O. Y. et. al. Mechanistic comparison of *Bacillus subtilis* 6S-1 and 6S-2 RNAs - commonalities and differences. // *RNA*. 2014. V. 20. P. 348-359.





Влияние заместителя в β -циклодекстрине на характер взаимодействия его комплексов с левофлоксацином с липосомальной мембраной

Тычина А.С., Скуредина А.А., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.

Студент, 5 курс специалитета

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

E-mail: Tychinina.a@yandex.ru

Одними из эффективных носителей лекарственных препаратов являются циклодекстрины (ЦД). За счет своего пространственного строения ЦД имеют возможность включать в гидрофобную полость различные лекарственные молекулы, содержащие гидрофобные фрагменты, тем самым образуя комплексы типа «гость-хозяин» [1]. К таким препаратам относятся фторхинолоны, в частности, левофлоксацин (ЛВ) - ингибитор бактериальных ферментов топоизомеразы IV и ДНК-гиразы (топоизомеразы II) [2].

Однако, в настоящее время до конца не изучен механизм взаимодействия циклодекстринов с мембраной клетки, и влияние олигосахаридов на состояние бислоя. Для выяснения этого аспекта в работе в качестве модельных объектов плазматической мембраны использовались двухкомпонентные липосомальные везикулы дипальмитоилфосфотидилхолин/кардиолипин (ДПФХ:КЛ 80:20 по масс.), так как эти липиды являются мажорными компонентами липидных биомембран клеток, имеющих смешанный липидный состав [3].

Методом флуоресцентной спектроскопии было установлено, что при взаимодействии как свободного ЛВ, так и ЛВ связанного в комплекс с производными ЦД с липосомами наблюдается тушение флуоресценции фторхинолона, что может быть обусловлено изменением микроокружения ароматического остова ЛВ вследствие связывания с поверхностью липосом. Важно отметить, что для комплексов ЛВ-ЦД тушение более выражено, чем в случае свободного ЛВ, приблизительно на 10-12%.

Для выявления вклада электростатических взаимодействий был исследован ζ -потенциал везикул при связывании с комплексами ЛВ-ЦД. Липосомы (80:20 ДПФХ/КЛ) имеют заряд -21 мВ (рН 7,4), который обусловлен депротонированными фосфатными группами липидов. Добавление свободного ЛВ к липосомам приводит к постепенному снижению ζ -потенциала до -34 мВ. Для комплексов ЛВ с метильным и сульфобутиловым эфиром заместителями ЦД наблюдается компенсация отрицательного заряда за счет экранирования заряженных групп ЛВ [4].

Стоит отметить, что все комплексы ЦД-ЛВ сорбируются на реальных объектах-бактериальных клетках *E.coli*, при этом максимум адсорбции ЛВ смещается в низкоконцентрационную область.

Литература

1. Mohanty J. et al. Host-guest complexation of neutral red with macrocyclic host molecules: Contrasting pKa shifts and binding affinities for cucurbituril and β -cyclodextrin // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 10. P. 5132–5138.
2. Aldred K.J. et al. Mechanism of quinolone action and resistance // Biochemistry. 2014. Vol. 53, № 10. P. 1565–1574.
3. Bolmatov D. et al. Phonon-mediated lipid raft formation in biological membranes // Chemistry and Physics of Lipids, 2020, Vol. 232, 104979.
4. Скуредина А. А., Тычина А. С., Ле-Дейген И. М., Белогурова Н. Г., Кудряшова Е. В. Регуляция свойств липидных мембран при взаимодействии с 2-гидроксипропил- β -циклодекстрином. Молекулярные детали. // Биоорганическая химия, 2020, том 46, № 5, с. 505–516.





Экспрессия, очистка и характеристика рекомбинантной оксидазы D-аминокислот из дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1

Ушакова Ю.А.,¹ Шеломов М.Д.,^{1,2} Апрошенко Д.Л.,^{1,3} Тишков В.И.^{1,2,3}

Студент, 6 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия

³ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

E-mail: janneline2015@gmail.com

Оксидаза D-аминокислот (DAAO, КФ 1.4.3.3) катализирует реакцию образования α -кетокислот с выделением пероксида водорода и иона аммония, используя в качестве субстратов соответствующие D-аминокислоты и молекулярный кислород. Данный фермент находит широкое практическое применение. Наиболее важным является крупнотоннажный процесс получения 7-аминоцефалоспоровой кислоты, из которой затем получают цефалоспориновые антибиотики различных поколений. Поэтому поиск и выделение новых оксидаз D-аминокислот является важной промышленной задачей. В качестве объекта исследования в данной работе была изучена оксидаза D-аминокислот из дрожжей *Ogataea parapolymorpha* DL-1, кодируемая последовательностью RefSeq XM_014079341. Соответствующие белковые последовательности -- RefSeq XP_013934816 или UniProt NP0DL_00899. Соответствующий фермент был нами обозначен как OpaDAAO-5.

В данной работе была проведена экспрессия OpaDAAO-5 в клетках *E.coli* BL21 с последующей очисткой при помощи двукратной анионообменной хроматографии на колонке MonoQ. Чистота препарата OpaDAAO-5 составляла более 90% по результатам SDS-PAGE. В результате изучения зависимостей активности и стабильности от pH были подобраны буферные системы для изучения кинетических свойств и для хранения фермента. В результате изучения профиля субстратной специфичности оказалось, что для OpaDAAO-5 наилучшими субстратами являются гидрофобные аминокислоты. Построение модельной структуры данного фермента в программе SwissModel и последующий анализ модельного активного центра подтверждают полученный профиль субстратной специфичности. Также была подробно изучена кинетика термоинактивации OpaDAAO-5 при различных температурах, концентрации фермента и наличии экзогенного FAD. OpaDAAO-5 проявляет более высокую температурную стабильность по сравнению с ранее изучаемой нами DAAO из дрожжей *Trigonopsis variabilis* и сравнимую с наиболее стабильными DAAO, описанными в литературе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 21-34-70040_мол_а_мос.





***In vivo* валидация сайта связывания нового ингибитора бактериальной трансляции, продуцируемого штаммом *Actinoplanes sp. VKM Ac-2862*
Ферберг А.С.,¹ Лисевич И.М.,² Остерман И.А.²**

Студент 3 курс специалитета

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: artem.ferberg@gmail.com

Проблема открытия и исследования активности новых антибиотиков всегда является актуальной областью исследований, поскольку бактерии развивают ряд механизмов, которые позволяют им противостоять ингибирующему действию антибиотиков, что негативно сказывается на эффективности текущих подходов антибактериальной терапии. Понимание механизма резистентности на молекулярном уровне не только представляет фундаментальный интерес, но также может позволить разработать подходы для создания эффективных комплексных лекарств [1].

В ходе предыдущей работы мы обнаружили антибиотик в составе культуральной жидкости штамма *Actinoplanes sp. VKM Ac-2862* методом высокопроизводительного скрининга. Для первичного определения мишени мы использовали двурепортерную конструкцию, штамм *E. coli*, трансформированный плазмидой pDualrep2, которая при сублетальной концентрации антибиотика экспрессирует белок RFP при повреждении ДНК и активации SOS-ответа в клетке или Katushka2S при нарушении трансляции [2]. Культуральная жидкость штамма *Actinoplanes sp. VKM Ac-2862* индуцировала остановку рибосомы.

Данный антибиотик был очищен методом ОФ жидкостной хроматографии в 50% растворе ацетонитрила в воде, выделен в чистом виде с помощью ОФ ВЭЖХ, и его структура была полностью охарактеризована с помощью ЯМР и масс-спектрометрии.

Чтобы найти мишень антибиотика, мы отбирали спонтанных устойчивых мутантов в штамме *E. coli SQ110ΔtolC*, у которого отсутствуют 6 из 7 копий рибосомального оперона. Далее проводили валидацию мутаций путём сайт-направленного мутагенеза и последующей контрселекции в штамме *SQ171ΔtolC*, несущем одну копию рибосомального оперона на плазмиде.

Недавно методом криоэлектронной микроскопии была получена структура комплекса ингибитора с «пустой» рибосомой, согласно которой он напрямую контактирует с нуклеотидом A509 16S рРНК. Поскольку среди спонтанно отобранных мутантов не оказалось вариантов с заменами этого нуклеотида, мы решили внести их направленно, чтобы проверить, согласуются ли структурные данные с эффектами, наблюдаемыми *in vivo*. Измерив чувствительность к ингибитору клонов со спонтанно отобранными мутациями и штаммов с искусственно заменённым нуклеотидным остатком в позиции 509, мы обнаружили, что обе группы мутантов устойчивы к действию ингибитора.

Таким образом, в ходе данной работы мы показали, что данные криоэлектронной микроскопии относительно сайта связывания ингибитора, полностью согласуются с картиной, наблюдаемой *in vivo*.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МД-2626.2021.1.4.

Литература

1. Wilson, D.N., Hauryliuk, V., Atkinson, G.C. et al. Target protection as a key antibiotic resistance mechanism. *Nat Rev Microbiol* 18, 637–648 (2020).
2. Osterman, I.A. et al. Sorting out antibiotics' mechanisms of action: a double fluorescent protein reporter for high-throughput screening of ribosome and DNA biosynthesis inhibitors. *Antimicrob. Agents Chemother.* 60, 7481–7489 (2016).





**Гибридизационный анализ на колориметрических биочипах
для количественного определения мРНК бета-лактамаз
Филиппова А.А.,¹ Рубцова М.Ю.,¹ Фурсова Н.К.,² Егоров А.М.¹**

Аспирант, 4 г/о

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²ФБУН ГНЦ прикладной микробиологии и биотехнологии, Оболенск, Россия

E-mail: iiffii@mail.ru

Широкое распространение мультирезистентных бактерий, устойчивых к антибактериальным препаратам, является серьезной проблемой для здравоохранения. Наибольшую опасность представляют грамотрицательные бактерии, устойчивые к бета-лактамам вследствие гидролиза бета-лактамного кольца антибиотика бета-лактамазами. Эти ферменты образуют суперсемейство ферментов, характеризующихся широкой субстратной специфичностью, некоторые из них гидролизуют все группы бета-лактамов. Мультирезистентные бактерии, как правило, содержат гены нескольких бета-лактамаз, локализованных на плазидах. Для изучения механизмов резистентности бактерий и условий их подавления необходимы методы определения экспрессирующихся генов бета-лактамаз. Разработанные к настоящему времени методы на основе сочетания реакции обратной транскрипции (ОТ) и ПЦР в режиме реального времени (ПЦР-РВ) являются полуколичественными. Целью данной работы являлась разработка метода количественного определения мРНК бета-лактамаз грамотрицательных бактерий на основе гибридизационного анализа ДНК на колориметрических биочипах.

Разработанный метод включает последовательные стадии выделения общей РНК из культуры клеток, получения первой цепи кДНК в реакции ОТ, амплификации полноразмерных генов бета-лактамаз в реакции ПЦР с введением метки - биотина. Биотинилированная ДНК-мишень гибридизуется на биочипах с иммобилизованными специфическими олигонуклеотидными зондами, определение концентрации специфической мРНК проводится по значениям интенсивности окрашивания зон биочипа.

Для проведения количественного анализа были синтезированы образцы мРНК бета-лактамаз разных типов (ТЕМ-, СТХ-М- и NDM-) в реакции транскрипции *in vitro*, которые далее использовали в качестве стандартных. Преимуществом их использования является аналогичная структура исследуемым мРНК и прохождение ими всех стадий анализа (ОТ, амплификации и гибридизации) вместе с исследуемыми транскриптами генов бета-лактамаз. Таким образом удастся добиться одинаковой эффективности всех реакций получения ДНК-мишени из мРНК для стандартных и исследуемых образцов. Для всех трех типов генов бета-лактамаз были получены калибровочные кривые, предел обнаружения специфической мРНК составил 0,2 пмоль/мкл, коэффициент вариации не превышал 9%.

Разработанная методика была применена для количественного определения специфической мРНК бета-лактамазы ТЕМ-1 в лабораторном штамме *E. coli*, была установлена корреляция результатов определения мРНК бета-лактамазы с ферментативной активностью в периплазматических фракциях клеток.

Апробацию разработанного метода проводили с использованием клинических штаммов *E. coli* и *K. pneumoniae*, устойчивых к бета-лактамам антибиотикам и содержащих от одного до четырех генов бета-лактамаз. Метод использовали для определения концентраций мРНК разных бета-лактамаз в клетках, культивируемых в присутствии различных концентраций бета-лактаменных антибиотиков. Наблюдали увеличение концентрации мРНК бета-лактамаз у клеток, культивируемых при повышенных концентрациях бета-лактамов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 19-34-50071) и госзадания МГУ имени М.В. Ломоносова (АААА-А21-121011290089-4).



Фосфоаналоги S-аденозил-L-метионина в реакции метилирования ДНК ферментом Dnm3a: субстратные и ингибиторные свойства

Филонов В.Л., Сергеев А.В.

Студент, 6 курс специалитета

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

E-mail: filonov_ysevolod@mail.ru

Метилирование ДНК является важной эпигенетической модификацией, участвующей во многих биологических процессах. В клетках человека ДНК-метилтрансфераза DNMT3A осуществляет метилирование ДНК *de novo*. Донором метильных групп в реакции является S-аденозил-L-метионин (AdoMet), который в процессе превращается в S-аденозил-L-гомоцистеин (AdoHcy).

Нарушение рисунка метилирования часто наблюдается у пациентов, больных онкозаболеваниями. Разработка эффективных ингибиторов DNMT3A является перспективной как основа терапевтических методов лечения онкозаболеваний.

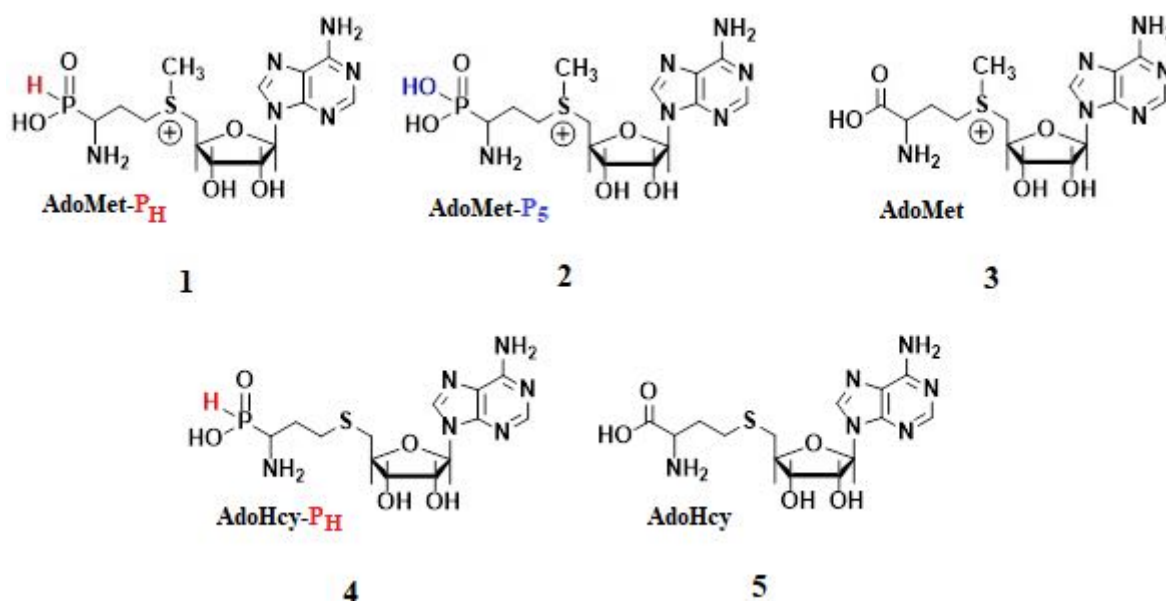


Рис. 1. Структурные формулы фосфинового 1, фосфонового 2 аналогов AdoMet, AdoMet 3, фосфинового аналога AdoHcy 4 и AdoHcy 5.

В работе исследованы субстратные свойства фосфоаналогов AdoMet 1 и 2 в реакции метилирования ДНК. Карбоксильная группа в AdoMet была заменена на фосфиновую в 1 и фосфоновую в 2 (рис. 1). Для исследования использован каталитический домен ДНК-метилтрансферазы мыши Dnm3a (Dnm3a-CD), который активен в отсутствие N-концевой регуляторной части. Степень метилирования определяли по защите модельного 30-звенного ДНК-дуплекса от расщепления эндонуклеазой рестрикции HincI, чувствительной к метилированию. Обнаружено, что степень метилирования в течение 1 часа относительно AdoMet для соединений 1 и 2 составляет $58 \pm 5\%$ и $70 \pm 8\%$ соответственно. Также исследована кинетика метилирования ДНК-дуплекса в присутствии соединений 1-3: начальные скорости составили $1,4 \pm 0,5$ нМ/мин, $2,7 \pm 1,3$ нМ/мин и $15,6 \pm 0,2$ нМ/мин соответственно. Таким образом, соединения 1 и 2 являются худшими субстратами, чем AdoMet 3.

В присутствии соединения 4, как и в случае AdoHcy 5 в качестве контроля, степень метилирования ДНК-дуплекса за 1 час снижается, что может свидетельствовать об ингибиторных свойствах 4.

Авторы выражают благодарность д.х.н. А.Р. Хомутову за синтез фосфоаналогов AdoMet и AdoHcy.

Работа поддержана грантом РФФИ 19-04-00533.



Получение гибридных структур на основе флуоресцентных красителей и пептидов pHLP для адресной доставки к раковым клеткам

Фролова А.Ю., Пахомов А.А., Мартынов В.И.

Аспирант, 3 год

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

E-mail: anastasiya_frolova_box@mail.ru

В настоящее время нацеливание на кислотное микроокружение опухоли является развивающимся подходом для адресной доставки терапевтических агентов к злокачественным зонам. В отличие от поверхностных мишеней (рецепторов или специфических антигенов), тип которых обусловлен природой опухоли, избыток протонов у внеклеточной поверхности раковых клеток является их общим свойством. Данный подход реализуем при помощи пептидов семейства pHLP (pH low insertion peptides), способных к встраиванию в клеточную мембрану при пониженных значениях pH [1].

В настоящей работе был получен ряд модельных и фототоксичных белковых конструкций, способных к связыванию с мембранами клеток при понижении pH. Данные конструкции представлены гибридными белками, содержащими флуоресцентный домен и pH-чувствительную часть, представленную пептидами pHLP – природным пептидом pHLP-WT и его мутантными вариантами VAR3 и ATRAM. Для получения модельных конструкций были синтезированы гены, содержащие в одной рамке считывания флуоресцентный белок EGFP и различные пептиды pHLP (EGFP-pHLP-WT, EGFP-VAR3, EGFP-ATRAM) и встроены в бактериальный вектор pET-24. Осуществлена наработка и выделение соответствующих конструкций в необходимых количествах. Проведено их тестирование на клеточной линии Hela, показано связывание данных конструкций при понижении pH.

Аналогично предыдущим были получены конструкции для терапии на основе фототоксичного флуоресцентного белка miniSOG и пептида pHLP-WT (miniSOG-pHLP-WT и pHLP-WT-miniSOG), продемонстрировано их связывание с клеточной линией Hela, продемонстрированы фототоксичные свойства в ответ на облучение синим светом (405 нм).

Также была получена модельная конструкция, в которой pH-чувствительный пептид ATRAM на своих концах несет флуоресцентные метки, представленные флуоресцентным белком mCherry и зеленым красителем на основе BODIPY, образующих FRET-пару. При помощи данной конструкции планируется изучить механизм встраивания pH-чувствительного пептида в клеточную мембрану при понижении pH.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-34-90019.

Литература

- Wyatt L.C, Lewis J.S, Andreev O.A, Reshetnyak Y.K, Engelman D.M. Applications of pHLP Technology for Cancer Imaging and Therapy // Trends Biotechnol. 2017. V.35. P.653-664.



Ингибирующая фермент ацетилхолинэстеразу (анти-АХЭ) активность растительных апорфиновых алкалоидов и их фенантреновых производных

Хизриева С.С.

Аспирант, 4 курс

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: hizrieva@sfedu.ru

В последние годы растет число публикаций направленных на разработку новых фармацевтических субстанций для лечения различных нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера (БА) на основе вторичных растительных метаболитов [1-2]. Одной из таких перспективных групп растительных метаболитов являются апорфиновые алкалоиды и их производные. Апорфиновые алкалоиды I (Рис. 1) демонстрируют широкий спектр биологической и антиоксидантной активности [3-4]. Показано, что растительные апорфины I и получаемые из них полусинтетическим путем [5] фенантреновые производные II (секо-алкалоиды) демонстрируют анти-ацетилхолинэстеразную (анти-АХЭ) активность.

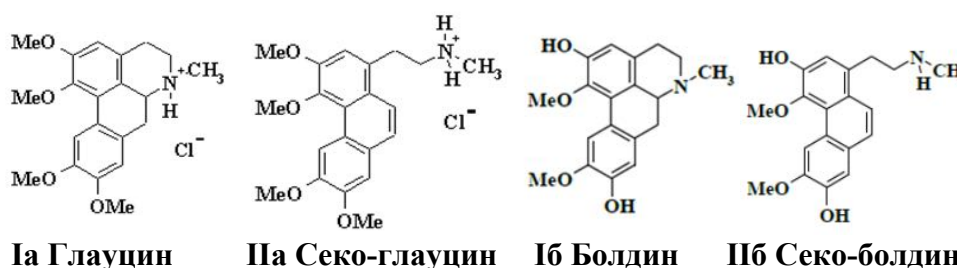


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений: Ia глауцин и IIa секо-глауцин; Ib болдин и IIb секо-болдин.

В настоящем сообщении впервые производные растительных апорфиновых алкалоидов - модельные фенантреновые секо-алкалоиды (секо-глауцин и секо-болдин) изучены *in vitro* с применением спектрофотометрического метода Элмана [6] как ингибиторы АХЭ и проведено сравнение их активности. Данные по ингибирующей активности IC_{50} фермента АХЭ апорфиновыми и фенантреновыми алкалоидами, полученные из зависимостей кривых «доза-эффект» демонстрируют, что фенантреновые секо-производные проявляют лучше ингибирующие эффекты в отношении фермента АХЭ, чем их апорфиновые прекурсоры. Полученные данные, в перспективе, могут быть полезны при разработке фармкомпозиций для профилактики БА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-33-90211-Аспиранты.

Литература

1. Akram, M., Nawaz, A. Effects of medicinal plants on Alzheimer's disease and memory deficits // Neural regeneration research. 2017, Vol.12(4). p. 660–670.
2. Roy, A. Role of medicinal plants against Alzheimer's disease // Int J Complement Alt Med. 2018, Vol.11(4). p. 205–208.
3. Shamma, M., Moniot, J.I. The Bisbenzylisoquinolines // Isoquinoline Alkaloids Research 1972–1977. Springer, Boston, MA, 1978. p. 71–102.
4. Gabbasov, T.M., Tsyrlina, E.M., Yunusov, M.S., Teslenko, V.V., Salokhin, A.V., Sabutskii, Y.E., Gorovoi, P.G. Alkaloids from *Aconitum neosachalinense* // Chemistry of natural compounds. 2014, Vol.50(6). p. 1156–1157.
5. Borisenko, S.N., Lekar, A.V., Maksimenko, E.V., Khizrieva, S.S., Borisenko, N.I., Minkin, V.I. Synthesis of phenanthrene alkaloids in subcritical water using secoboldine as an example // Chemistry of natural compounds. 2020, Vol.56(1). p. 183–184.
6. Ellman, G.L., Courtney, K.D., Andres Jr, V., Featherstone, R. M. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity // Biochemical pharmacology. 1961, Vol.7(2). p. 88–95.



**Проверка применимости системы узнавания фрагментов ДНК
методом поверхностно-усиленного гигантского комбинационного рассеивания
для прямого определения в моче мутаций промотора TERT**
**Черданцев И.А.,¹ Грабовенко Ф.И.,¹ Писарев Э.К.,² Капитанова О.О.,¹ Яренков Н.Р.,¹
Зацепин Т.С.,^{1,3} Веселова И.А.,¹ Зверева М.Э.¹**
Студент 5 курса

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет биоинженерии и биоинформатики, Москва, Россия*

³*Сколковский институт науки и технологий, факультет наук о жизни, Москва, Россия
E-mail: igor.cherdancev.2012@gmail.com*

В работе проверяется применимость системы сиквенс-специфичного определения фрагментов ДНК для выявления опухолевых мутаций в последовательности промотора гена теломеразной каталитической субъединицы человека (hTERT) методом спектроскопии поверхностно-усиленного гигантского комбинационного рассеивания (ГКР) на прямую в моче. Система распознавания основана на изменении интенсивности поверхностно-усиленного сигнала ГКР при удалении от модифицированной поверхности сенсора ГКР-активной молекулярной метки, которое происходит за счет комплементарных взаимодействий аналита и специфических последовательностей зондов-олигонуклеотидов, иммобилизованных на наночастицах серебра, с фрагментами ДНК из раствора [1]. Глобальной целью работы является создание метода неинвазивной диагностики опухолевых процессов, не требующего амплификации ДНК и выделения из мочи ДНК. Наличие последовательностей, характерных для опухолевой клетки, позволяет определять рак мочевого пузыря [2]. Известно несколько типов мутаций в промоторе hTERT, приводящих к раку мочевого пузыря [3], которые могут выступать в качестве потенциальных мишеней.

В рамках настоящей работы были оптимизированы условия проведения измерений, позволяющие получать стабильный ГКР-сигнал без повреждения модифицированной поверхности и исследована концентрационная зависимость аналитического сигнала от содержания фрагментов с мутантной формой. Чувствительность разработанной методики позволяет проводить определение на уровне 100 пМ. Нами были проведены измерения методом [1] в буфере с модификациями, моделирующими состав мочи [4]. Мы протестировали работу системы в присутствии двуцепочечных фрагментов ДНК с последовательностью промотора hTERT с целью проверки селективности узнавания мутаций в присутствии таких фрагментов.

Работа поддержана грантом РФФИ: 18-29-08040.

Литература

1. Огурцова А.И., Еремина О.Е., Капитанова О.О., Писарев Э.К., Зацепин Т.С., Веселова И.А., Зверева М.Э. Набор для диагностики рака мочевого пузыря с помощью мутаций C228T и C250T в промоторе гена hTERT и способ ее осуществления. / Патент РФ № 2020132737 05.10.2020
2. Zvereva M, Pisarev E, Hosen I, et al. Activating Telomerase TERT Promoter Mutations and Their Application for the Detection of Bladder Cancer // Int J Mol Sci, 2020, 21, 17, 6034.
3. Hosen M. I. et al. Urinary TERT promoter mutations are detectable up to 10 years prior to clinical diagnosis of bladder cancer: Evidence from the Golestan Cohort Study // EBioMedicine. – 2020, 53, 102643.
4. Raut A. S. et al. Reduction in energy for electrochemical disinfection of E. coli in urine simulant // Journal of applied electrochemistry 2019. 49, 5, 443-453.





Функциональные покрытия на основе рН- и термочувствительных полимерных микрогелей для создания глюкозооксидазных биосенсорных систем

Шальбкова А.А., Шарифуллин Т.З.

Студентка, 2 курс специалитета

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

E-mail: annyshal@mail.ru

При создании ферментных биосенсоров одним из наиболее важных этапов является иммобилизация ферментов на сенсорные поверхности. Во многом именно способ закрепления биомолекулы на такой поверхности определяет чувствительность и операционную стабильность биосенсора. Среди большого многообразия известных способов иммобилизации ферментов перспективным является метод модификации сенсорной поверхности пленками на основе «умных» полимерных микрогелей, которые способны значительно, быстро и обратимо изменять свои свойства при изменении условий окружающей среды [1].

В частности, в настоящее время значительный интерес вызывают рН- и термочувствительные сополимерные микрогели на основе поли-N-изопропилакриламида, в состав которых входят катионные сомономерные звенья (диметил)аминопропилметакриламида [2]. В заряженном (протонированном) состоянии такие катионные микрогели способны связывать значительные количества противоположно заряженных ферментов, и при этом, будучи высокогидратированными, обеспечивают благоприятное микроокружение для связанных ими биомолекул, способствуя сохранению конформации и биологических функций последних.

Данная работа посвящена исследованию формирования покрытий на основе микрогеля из сшитого сополимера N-изопропилакриламида и диметиламинопропилметакриламида (П(НИПАМ-со-ДМАПМА)) и фермента глюкозооксидазы (ГО), а также применению подобных микрогель-ферментных покрытий для количественного определения (анализа) глюкозы. Адсорбция частиц П(НИПАМ-со-ДМАПМА) и дальнейшее связывание ими биомолекул были исследованы методом пьезоэлектрического микровзвешивания с мониторингом диссипации, что позволило выявить оптимальные условия (температура, рН, ионная сила), которые необходимы для осуществления (а) эффективной модификации относительно гидрофобных поверхностей микрогелем (стадия 1) и (б) последующего электростатического связывания глобул фермента микрогелевой пленкой (стадия 2). Выявленные оптимальные условия были использованы для двухстадийного формирования покрытий П(НИПАМ-со-ДМАПМА)/ГО на поверхности планарных графитовых электродов (предварительно модифицированных наночастицами диоксида марганца для придания пероксидчувствительности) и создания на основе таких конструкций амперометрических глюкозных биосенсоров. В рамках работы были определены аналитические характеристики (чувствительность, линейный диапазон, предел определения), а также операционная стабильность полученных электрохимических биосенсорных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 19-08-00483-а).

Литература

1. Plamper F.A., Richtering W. Functional microgels and microgel systems // Acc. Chem. Res. 2017, №50(2). p. 131-140.
2. Sigolaeva L.V., Pergushov D.V., Oelmann M. et al. Surface functionalization by stimuli-sensitive microgels for effective enzyme uptake and rational design of biosensor setups // Polymers. 2018, №10(7). p. 791.





Получение рекомбинантного фермента RihC из бактерий *Lactobacillus reuteri* и изучение его свойств

Шапошников Л.А., Чикурова Н.Ю., Пометун А.А., Тишков В.И.

Аспирант 2-го года обучения

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

E-mail: shaposhnikovleo@gmail.com

Больничные инфекции в настоящее время являются серьёзной проблемой. Больницы – это место скопления людей, очень часто с ослабленным иммунитетом. Кроме этого, возбудители инфекций часто имеют повышенную устойчивость к антибиотикам. Одними из таких опасных патогенов являются бактерии рода *Klebsiella*. Эти бактерии вызывают пневмонию, сепсис, воспаление мочеиспускательной системы, а резистентность их к антибиотикам с каждым годом возрастает. Кроме этого, было обнаружено, что бактерии данного рода при применении антибактериальных агентов переходят в форму биоплёнки, и обычные дозы антибиотиков полностью уничтожить их не могут.

Ранее было обнаружено, что при совместном культивировании *Klebsiella* с бактериями рода *Lactobacillus* последние вырабатывают низкомолекулярные соединения и белки (ферменты), которые ингибируют рост патогена. Лактобактерии содержатся в кишечнике здорового человека, а потому их применение не вызывает иммунный ответ. Протеомный анализ некоторых видов бактерий *Lactobacillus* показал, что одним из ферментов, участвующим в уничтожении патогенных бактерий, является фермент RihC (рибонуклеозидгидролаза C). Было обнаружено, что фермент RihC синтезируется в *Lactobacillus reuteri* в ответ на присутствие бактерий рода *Klebsiella*.

С помощью методов генетической инженерии была получена плазида, содержащая ген фермента RihC из *L.reuteri* (LreuRihC). Для удобства очистки на 3'-конце гена была введена дополнительная нуклеотидная последовательность, кодирующая 6 остатков гистидина (His-tag). Плазида с геном фермента RihC была трансформирована в компетентные клетки *E.coli* штамма BL-21. Были проведены эксперименты по подбору оптимальных условий экспрессии данного фермента. Варьировались следующие параметры: состав питательной среды (использовались среды LB, 2YT, TB), температура экспрессии (диапазон 19-21°C). Эксперименты показали, что уровень экспрессии оставался примерно одним и тем же независимо от варьированных параметров, хотя выход биомассы в среде TB было больше, чем в средах LB и 2YT.

Была проведена очистка фермента после разрушения клеточной массы ультразвуком с помощью аффинной хроматографии. У очищенного фермента было проверено наличие ферментативной активности. Сделано это было с помощью гидрофильной хроматографии (ГИХ) при сотрудничестве кафедры химической энзимологии с лабораторией хроматографии кафедры аналитической химии химического факультета МГУ. Также с помощью ГИХ проведены измерения скорости ферментативного превращения уридина в урацил. Таким образом, был получен рекомбинантный фермент LreuRihC, обладающий ферментативной активностью, начаты измерения кинетических параметров данного фермента.



**Анализ иммунореактивности синтетического пептида из вирусного антигена NS4A****Шимчишина М.Ю.,¹ Николаева Л.И.,² Шастина Н.С.,¹****Белявцев А.Н.,¹ Колесанова Е.Ф.,³ Шевченко Н.Г.,² Сапронов Г.В.²***Студентка, 2 курса магистратуры*¹*ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий им М.В Ломоносова), Москва, Россия*²*ФГБУ НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи, Москва, Россия*³*ИБМХ им.В.Н.Ореховича, Москва, Россия**E-mail: shimchishmash@gmail.com*

Цель данного исследования – анализ иммунореактивности синтетического 24- членного пептида, последовательность которого соответствует В- и Т- клеточному эпитопу антигена NS4A вируса гепатита С, а также проверка гипотезы о предиктивном значении наличия антител к данному пептиду для оценки эффективности противовирусной терапии [1-2].

Фрагмент антигена NS4A, содержащий В-эпитоп (номера остатков 24-48), был синтезирован методом твердофазного пептидного синтеза в ручном режиме и был очищен с помощью ВЭЖХ, структура подтверждена масс-спектрометрическим анализом LCMS. Данный пептид использовали для оценки иммунореактивности сывороток стандартным методом твердофазного иммуноферментного анализа. Анализировали сыворотки здоровых людей (контрольные образцы, n=10) и инфицированных пациентов (n=102). Все пациенты прошли курс стандартной интерферонотерапии. Сыворотки были собраны перед началом лечения. Коэффициент позитивности (КП) рассчитывали как отношение оптической плотности (ОП) образца к пороговой величине ОП, установленной по образцам здоровых людей. Достоверность различий (p) рассчитывали по критериям Пирсона. В работе были соблюдены этические нормы и правила работы с биологическим материалом.

В результате варьирования концентрации пептида (0,1 мг/мл и 0,2 мг/мл) при сорбции было установлено, что оптимально реакция происходила при концентрации пептида 0,2 мг/мл. Антитела к пептиду NS4A были обнаружены у 42,2% инфицированных участников. Затем все образцы участников были разделены на две группы в зависимости от результата лечения (успешный или неуспешный). В группе успешных пациентов содержание антител составило 47,7%. А в группе не успешных – 37,9%. Статистически достоверного различия не обнаружено (p=0,3211).

В заключение отметим, что сконструирована иммуноферментная тест-система для определения антител к синтетическому пептиду. Оптимальная концентрация пептида для сорбции 0,2 мг/мл. Гипотеза о предиктивном значении наличия антител к данному пептиду не подтверждается в случае стандартной интерферонотерапии.

Литература

1. Desombere I., Van Vlierberghe H., Weiland O., Hultgren C., Sallberg M., Quiroga J., Carreno V., Leroux-Roels G. // J. Med. Virol. 2007, p.701–713.
2. Николаева Л.И., Макашова В.В., Петрова Е.В., Шипулин Г.А., Самохвалов Е.И., Токмалаев А.К., Львов Д.К. Снижение антител к вирусу гепатита С на фоне противовирусной терапии // Биомед. химия. 2009, с.201–212.



**Компьютерное моделирование взаимодействия аптамера с α -тубулином человека****Щугорева И.А.,^{1,2,3} Артюшенко П.В.,^{1,2,3} Морячков Р.В.,^{2,4} Миронов В.А.⁵***Аспирант, 3 курс**¹Красноярский государственный медицинский университет**имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого, Красноярск, Россия**²ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»,**Красноярск, Россия**³ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия**⁴Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФГБНУ ФИЦ КИЦ СО РАН, Красноярск, Россия**⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,**химический факультет, Москва, Россия**E-mail: shchugorevai@mail.ru*

Аптамеры — олигонуклеотидные молекулы, специфически связывающиеся с определёнными молекулами-мишенями. Так, например, некоторые из них способны связываться с первичными опухолями послеоперационной глиобластомы человека. Однако природа формирования таких комплексов не известна. Поэтому целью исследования было изучение структуры ДНК-аптамера Gli-233 5'ACT ATT CCA CTG CAA CAA CTG AAC GGA CTG GAA3' и его взаимодействие с моделью гетеродимера тубулина человека ($\alpha 1C$ с изоформами $\beta 2B$) с посттрансляционными модификациями.

Для предсказания вторичной структуры аптамера, были использованы онлайн серверы для фолдинга ДНК-молекул Mfold и OligoAnalyzer. Моделирование проводилось с учётом условий эксперимента малоуглового рентгеновского рассеивания (МУРР), при помощи которого была получена форма молекул. Третичная структура аптамера Gli-233 была смоделирована с помощью программы Avogadro [1] и оптимизирована с использованием метода FMO-DFTB/PCM. После этого, с использованием метода молекулярной динамики, была получена конформация, соответствующая структуре в реальном растворе. Полученная модель аптамера Gli-233 сравнивалась с данными эксперимента и показала высокую корреляцию. В дальнейшем данная структура использовалась для моделирования комплекса аптамер-белок.

Первоначальное определение мест связывания аптамера Gli-233 с тубулином было выполнено с помощью веб-сервера молекулярного докинга HDOCK [2]. Данный метод позволяет прогнозировать пространственную структуру комплекса белок-лиганд. Результаты докинга показали несколько различных комплексов. Наиболее вероятные были выбраны для дальнейшего исследования. Было установлено три потенциальных места связывания вокруг С-концевой “хвостовой” области альфа-цепи димера тубулина. Для того чтобы охарактеризовать взаимодействие белок-аптамер, для каждого комплекса была выполнена молекулярная динамика в программе Gromacs. В ходе расчетов, для всех комплексов, была установлена сильная связь, опосредованная ионами натрия и водородными связями, между белком и аптамером.

Таким образом, сочетание различных методов компьютерного моделирования и МУРР позволяет определить конформацию молекулы, наиболее близкую к конформации аптамера в растворе, а также установить сайты связывания аптамер-белок и охарактеризовать природу их взаимодействия.

Литература

1. Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics* // 2012, №4(1). p. 17.
2. Yan, Y., Zhang, D., Zhou, P., Li, B., & Huang, S.-Y. HDOCK: a web server for protein-protein and protein-DNA/RNA docking based on a hybrid strategy // *Nucleic Acids Research*, 2017, №45(1). p. 365–373.





Получение изотопно-меченных образцов формиатдегидрогеназы из бактерий *Staphylococcus aureus* для исследования структуры фермента методом ЯМР

Юрченко Т.С.,^{1,2} Пометун А.А.,^{1,2,3} Романов Р.С.,¹

Манцызов А.Б.,¹ Польшаков В.И.,¹ Тишков В.И.^{1,2,3}

Аспирантка 3 г/о

¹*Химический факультет Московского государственного университета имени*

М.В. Ломоносова, Москва, Россия;

²*ООО «Инновации и высокие технологии МГУ», Москва, Россия;*

³*Институт Биохимии им. А.Н. Баха ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия*

E-mail: yurchenko.ts.chem@gmail.com

NAD⁺-зависимая формиатдегидрогеназа (КФ 1.2.1.2, ФДГ) широко распространена в различных организмах: бактериях, дрожжах, растениях и грибах и является ферментом стресса.

В нашей лаборатории проводятся систематические исследования формиатдегидрогеназ из различных источников. Объектом данного исследования является ФДГ из патогенных бактерий *Staphylococcus aureus* (SauФДГ). Преимуществами ФДГ из *S.aureus* являются высокая температурная стабильность и самая высокая активность среди всех описанных формиатдегидрогеназ. К недостаткам фермента можно отнести высокие значения констант Михаэлиса как по формиату, так и по NAD⁺. Вследствие этого каталитическая эффективность SauФДГ сопоставима со значениями, полученными для ФДГ из других источников.

В *S.aureus* ФДГ играет важную роль: при переходе патогена в условия биопленок, NADH, получаемый результате реакции, катализируемой ФДГ, является одним из основных источников электронов, необходимого для клеточного дыхания. Уровень мРНК в биопленках SauFDH находится на третьем месте, вследствие чего этот фермент является перспективной мишенью для борьбы с именно биопленками стафилококков. Для успешного поиска ингибиторов ФДГ необходимо провести детальное изучение структуры данного фермента.

Ранее в нашей лаборатории методом рентгеноструктурного анализа были решены структуры апо- и холо-форм SauFDH. Одним из преимуществ структуры фермента, полученной методом ЯМР перед РСА является то, что белок при проведении анализа находится в виде раствора, что в большей степени соответствует состоянию фермента *in vivo*.

В рамках данной работы были проведены эксперименты по культивированию штаммов *E.coli* - суперпродуцентов SauFDH в тяжелой воде и в присутствии соединений – источников изотопов N¹⁵. В результате были получены изотопно-меченные препараты SauFDH N¹⁵, SauFDH N¹⁵, D, а также изучены ингибирующие способности некоторых соединений, подобранных при помощи молекулярного докинга и предварительно протестированных с помощью ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 19-14-00115.





**Разработка методики получения липосомальной формуляции
противоопухолевых координационных соединений меди**

Якимова Т.М.,¹ Власова К.Ю.,² Красновская О.О.,² Клячко Н.Л.²

Студентка, 4 курс бакалавриата

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: yakimova_t31@inbox.ru

Металлорганические комплексы являются одним из наиболее перспективных видов противоопухолевых препаратов. Исследования последних нескольких лет показывают, что координационные соединения одновалентной и двухвалентной меди особенно перспективны как противоопухолевые терапевтические средства. Для многих комплексов меди характерна гидрофобность и как следствие низкая биодоступность, что существенно затрудняет их практическое использование. К таким комплексам относится Медатион – противоопухолевый препарат, представляющий собой координационное соединение меди на основе 2-алкилтиоимидазола. По результатам доклинических испытаний препарат рекомендован для лечения трижды негативных опухолей молочной железы.

Одним из способов улучшения параметров растворимости и биодоступности гидрофобных активных молекул является их включение в “наноконтейнеры” для доставки лекарств. Наиболее изученной и используемой системой для доставки биологически активных веществ являются липосомы. Гидрофобность медного комплекса не позволяет использовать для его загрузки в липосомы привычные для гидрофильных веществ способы, потому цель данной работы – поиск оптимального метода инкапсуляции координационного соединения меди в липосомы.

Нами была разработана методика получения липосом путем впрыска растворов липидов с лигандом в органическом растворителе (смеси метанола с ацетонитрилом) в водный раствор соли меди при температуре 75 °С. Липосомы были приготовлены из дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC), холестерина (Chol) и ПЭГ-дистеароилфосфоэтаноламина (DSPE-PEG(2000)) в соотношении DPPC:Chol:DSPE-PEG(2000) 55:40:5. Качественно присутствие комплекса в липосомах определяли с помощью спектра поглощения, количественное определение лиганда и комплекса осуществляли с помощью ВЭЖХ. Данный подход позволил нам получить суспензию, устойчивую к агрегации и седиментации до двух недель, эффективность загрузки составила 1,19% (мольное отношение комплекса к липидам).

Оценку стабильности полученной суспензии проводили в растворе NaCl при 4 °С и в клеточной среде RPMI при 37 °С. Суспензия сохраняла загрузку в течение нескольких дней в обеих средах, что говорит о преимуществе разработанной нами методики. Цитотоксичность липосомальной формуляции была оценена с помощью МТТ-теста на клетках линии MCF-7 – тест показал, что формуляция имеет на порядок большую цитотоксичность в силу существенно возросшей биодоступности, что подтверждает перспективы её практического применения.

Разработанная методика была использована для получения липосомальных форм двух гидрофобных медных координационных соединений на основе 2-тиоксоимидазолонна. Суспензии показали устойчивость к седиментации и агрегации, эффективность загрузки оказалась сопоставима со значениями, полученными для Медатиона, что говорит о возможности применения методики для инкапсуляции в липосомы гидрофобных медных комплексов.





Исследование взаимодействия комплекса левофлоксацин-метил- β -циклодекстрина с человеческим сывороточным альбумином

Якупова Л.Р., Копнова Т.Ю., Скуреедина А.А., Кудряшова Е.В.

Студент, 3 курс специалитета

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

E-mail: Yakupova.Linara@mail.ru

Левофлоксацин (ЛВ) – антибактериальный препарат широкого спектра действия, механизм действия которого основан на ингибировании ключевых ферментов процесса репликации ДНК – топоизомеразы IV и ДНК-гиразы, что позволяет блокировать репликацию бактериальной ДНК, не затрагивая ДНК клеток млекопитающих. На сегодняшний день ЛВ используется для лечения широкого спектра заболеваний, однако длительная терапия с применением высоких дозировок антибактериального препарата может вызывать ряд побочных эффектов [1]. Для увеличения растворимости и биодоступности ЛВ, а также снижения риска возникновения побочных эффектов, необходимо создание систем доставки лекарственной молекулы. Перспективными носителями являются циклодекстрины (ЦД). ЦД представляют собой семейство циклических олигосахаридов, которые получили широкое распространение в фармацевтической промышленности, так как они способны улучшать фармакологические характеристики лекарств за счет формирования комплексов типа «гость-хозяин» [2]. При исследовании свойств активного вещества и разработке лекарственной формы на его основе важно изучить взаимодействие препарата с биологическими молекулами, с которыми он будет контактировать в кровотоке на пути к очагу инфекции. Поэтому для успешного использования ЛВ и его комплексов с ЦД в медицинской практике необходимо исследовать их взаимодействие с белками плазмы крови, в первую очередь, с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА). ЧСА представляет собой глобулярный белок, третичная структура которого позволяет ему связывать и транспортировать разнообразные молекулы, в частности лекарственные вещества. Поэтому ЧСА может существенно влиять на фармакокинетические характеристики препарата. [3].

В данной работе изучено взаимодействие ЛВ и его комплекса с метил- β -циклодекстрином (М- β -ЦД) с ЧСА. Методом флуоресценции показано снижение интенсивности пика эмиссии белка при увеличении мольного избытка ЛВ, которое обусловлено изменением микроокружения триптофанового остатка в ЧСА за счет связывания ЛВ. Комплексообразование ЛВ с М- β -ЦД приводит уменьшению эффекта тушения альбумина, что демонстрируют более низкие значения констант Штерна-Фольмера для трехкомпонентной системы ЧСА+(ЛВ+М- β -ЦД) ($K_{шф}=1,8(\pm 0,2)\times 10^5$), по сравнению с аналогичными константами для двухкомпонентной ЧСА+ЛВ ($K_{шф}=2,2(\pm 0,2)\times 10^5$). Методом УФ-спектроскопии установлено, что ЧСА замедляет высвобождение ЛВ при высоких мольных избытках лекарства равных 5-10. В первые 30 минут высвобождение ЛВ из комплексов с М- β -ЦД в присутствии ЧСА происходит на 15% медленнее, чем из системы ЛВ+ЧСА, в последующее время кривые высвобождения для обеих систем имеют схожий профиль. Понимание зависимости влияния ЧСА на ЛВ и его комплекс с М- β -ЦД позволит расширить область применения фторхинолона, путем создания новых лекарственных препаратов с улучшенными свойствами.

Литература

1. Davis R., Bryson H. Review of Levofloxacin // Drug Evaluation. 1994. V. 47. P. 677 – 700.
2. Davis ME, Brewster ME. Cyclodextrin-based pharmaceuticals: Past, present and future // Nat. Rev. Drug Discov., 2004, 3(12), 1023–1035.
3. Fanali G., Di Masi A., Trezza V. Human serum albumin: From bench to bedside// Molecular Aspects of Medicine. 2012 V. 33 P. 209-290.



Inhibition of C6 glioma growth and mitochondrial function by a 5-hydroxyindole derivative**Panada J.U.,¹ Klopava V.A.^{1,2}**

Junior researcher

¹Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Minsk, Belarus²Department of Biophysics, Faculty of Physics, Belarusian State University, Minsk, Belarus

E-mail: panada@bsu.by

Serotonin (5-HT) and melatonin, two endogenous indolamines, have been widely studied for their ability to regulate multiple aspects of cancer signaling and metabolism [1]. In particular, the action of melatonin is closely associated with mitochondrial processes. For example, melatonin was demonstrated to bind to mitochondrial complex III, disrupting electron transfer and causing ROS overproduction [2]. In addition, the role of 5-HT receptor signaling in glioma and glioblastoma is well documented. As such, 5-HT receptors are under intensive study as targets for glioma treatment. Recently, agonists of 5-HT₄ and 5-HT_{5A} receptors were reported to induce apoptosis and autophagy in human GBM lines and inhibit xenograft growth, respectively [3]. Therefore, serotonin- and melatonin-like compounds are of interest as potential drugs to treat glioma. To this end, several 5-hydroxyindoles were obtained via Nenitzescu reaction. In this study, we examined the effect of the first homologue, 5-hydroxy-3-acetyl-2-methylindole (5-HIET), on the C6 glioma cells (Fig. 1).

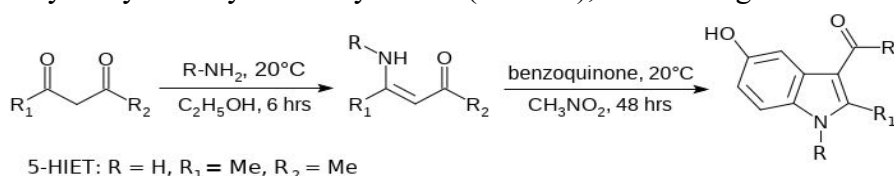


Fig. 1. Structure of the synthesized 5-hydroxyindoles

We found that 5-HIET at 10 μ M decreases glioma proliferation by 36 \pm 7% relative to control after 24 hrs incubation. No decrease in cell viability of C6 glioma was detected with ethidium bromide staining, indicating non-necrotic cell death. When incubated with mitochondrial membrane potential probe JC-1, 5-HIET causes a rapid 50% decrease in MMP compared to control (Fig. 2). Due to the presence of an acidic phenol moiety (which is conjugated to the electron-withdrawing 3-acetyl group, further stabilizing the anion *via* mesomeric effect), it is possible that 5-HIET acts as a protonophore, disrupting the electron flow in mitochondria.

In summary, we demonstrated the ability of 5-hydroxyindoles to inhibit C6 glioma growth and disrupt mitochondrial processes. Further study is underway to investigate the details of their mode of action.

The authors are grateful to the research group at the laboratory of biochemistry of drugs (RI PCP BSU), professor, Dr. V. M. Shkumatov, Dr. Y. V. Faletrov and N. S. Frolova, as well as to Dr. T. A. Kulahava (Research Institute for Nuclear Problems, BSU), S. V. Koren and Dr. E. G. Fomina (Republican Research and Practical Center for Epidemiology & Microbiology, Belarus) for their assistance with the study. This work was funded by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research grant X20M-113.

References

1. Neamati F., Asemi Z. The effects of melatonin on signaling pathways and molecules involved in glioma // *Fund. Clin. Pharmacol.* 2020, №34 (2). P. 192–199.
2. Fu J. L. et al. A melatonin-based fluorescence method for the measurement of mitochondrial complex III function in intact cells // *J. Pineal Res.* 2013, №55 (4). P. 364–370.
3. Qiao H. et al. Prucalopride inhibits the glioma cells proliferation and induces autophagy via AKT-mTOR pathway // *BMC Neurology.* 2018, №18 (80). <https://doi.org/10.1186/s12883-018-1083-7>.



Chemical design of lipophilic uncouplers of oxidative phosphorylation for treatment of non-alcoholic fatty liver disease and type 2 diabetes

Vedeniapina D.,¹ Vlasova K.,^{2,3} Ostroverhov P.,¹ Vodopianov S.,^{2,4} Abakumov M.^{3,4}

2nd year Master's student

¹*"MIREA-Russian Technological University" RTU MIREA, Moscow, Russia*

²*Moscow State University (MSU) named after M.V. Lomonosov, Moscow, Russia*

³*Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow, Russia*

⁴*National University of Science and Technology (MISIS), Moscow, Russia*

E-mail: lykrecia1996@gmail.com

Introduction. The project is devoted to developing an effective dosage form of lipophilic 2,4-dinitrophenol derivatives for delivery to the liver as a promising treatment of non-alcoholic fatty liver disease (NAFLD) and type 2 diabetes mellitus (type 2 diabetes). The resulting system loaded with the synthesized 2,4-dinitrophenol derivative should be delivered to liver cells, where it will act as a proton ionophore, transferring protons into the mitochondrial matrix with the release of heat [1]. Such process leads to accelerated fat oxidation. Nowadays few researchers have addressed the issue of 2,4-DNP and its oral administration formulations as a type 2 diabetes treatment [2]. However, in the case of oral dosage forms, it is rather difficult to carry out controlled delivery and release of the drug in the target organ.

Purpose of the study. Development and optimization of methods for the synthesis of a number of 2,4-dinitrophenol derivatives, such as 2,4-dinitrophenol esters with different chain lengths of the substituent, loading them into liposomes and test in vitro using ATP luciferin-luciferase assay.

Materials and methods. 2,4-dinitrophenol, palmitic acid, hexanoic acid, propionic acid, luciferin, 4T1 luciferase cells, eggPC, DSPC.

Results. Lipophilic derivatives of 2,4-dinitrophenol with different chain lengths of the substituent have been obtained and successfully isolated. Using ATP luciferin-luciferase assay was shown efficacy of each derivative in comparison to free 2,4-DNP. Derivatives was incorporated in liposomes consisting of eggPC or DSPC with different melting point. The loading of the esters was 3-5 times higher (depending on the chain lengths of the substituent) than free 2,4-DNP. The in vitro test of the liposomal formulations showed prolonged inhibiting ATP synthesis due to sustained release of active molecules. The effect was depended on lipid composition and membrane state.

Findings. The obtained compounds were shown to be active in inhibiting ATP synthesis and were loaded into liposomes. Also, the optimal lipid composition was shown to produce stable and highly effective formulation for treatment of non-alcoholic fatty liver disease (NAFLD) and type 2 diabetes mellitus.

This work was supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 20-73-00333

References

1. Bestman, J.E., et al., The cellular and molecular progression of mitochondrial dysfunction induced by 2,4- dinitrophenol in developing zebrafish embryos, *Differentiation* Vol. 89, 3-4 (2015), P. 51-69.
2. Selwyn M.J., Mechanism of action of 2,4-dinitrophenol on the soluble atpase from mitochondria, *FEBS Letters*, Vol.1, 4 (1968), P.247-248.





**Материалы Международной научной конференции
студентов, аспирантов и молодых учёных
«Ломоносов-2021», секция «Химия»**

Издательство «Перо»

109052, Москва, Нижегородская ул., д. 29-33, стр. 27, ком. 105

Тел.: (495) 973-72-28, 665-34-36

Подписано к использованию 26.04.2021.

Объем 80 Мбайт. Электрон. текстовые данные.(CD-ROM).

Заказ 354.